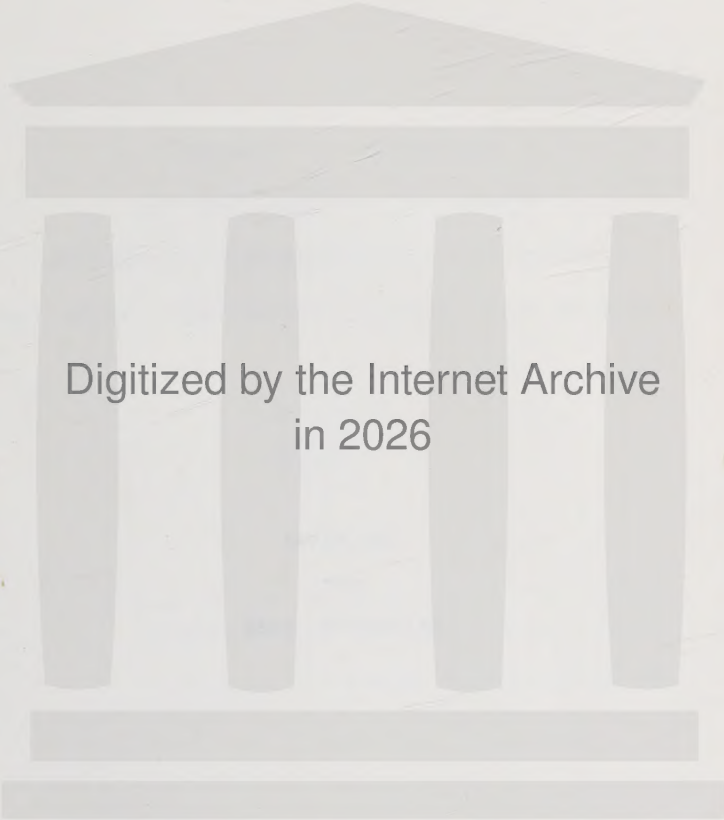


**Die Methanoldampfoxydation
an einem Ag-ZnO-Mischkatalysator**

HANS SEEMÜLLER

—
1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die Methanoldampfoxydation an einem

Ag - ZnO - Mischkatalysator

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Ludwig - Maximilians - Universität zu München

vorgelegt

von

Hans Seemüller

München 1969



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.- M. Schwab

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Sizmann

Tag der mündlichen Prüfung : 14.1.1970

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1967 bis April 1969 im Physikalisch - Chemischen Institut der Universität München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Dres. h.c. G.- M. Schwab

danke ich herzlich für die Überlassung der Arbeit, sein stetes Interesse und seine wohlwollende Förderung und Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Priv. Doz. Dr. F. Steinbach möchte ich für seine großzügige Unterstützung, für viele Anregungen und wertvolle Diskussionen besonders herzlich danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulde ich Dank für wertvolle Sachbeihilfen und die Gewährung eines Stipendiums.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S :

=====

	Seite
A. Vorbemerkung	1
B. Apparatur	2
B.1. Strömungsregler	3
B.2. Methanolbelader	3
B.3. Reaktionsgefäß	4
B.4. Gaschromatograph	5
B.5. Substanzen	7
C. Methodik	8
C.1. Reproduzierbarkeit	8
C.2. Messungen	8
C.3. Auswertungen	9
D. Ergebnisse	16
D.1. Reaktionsverlauf und Produkte bei der Methanoldampfoxydation	17
D.2. Reaktionsverlauf und Produkte beim Methanoldampfzerfall	17
D.3. Die Kinetik an den verschiedenen Katalysatoren	22
D.4. Aktivierungsenergien	36
E. Deutung und Diskussion	41
E.1. Das Bändermodell	41
E.2. Die Bindungstheorie	47
E.3. Methanolzerfall an ZnO und ZnOxAg	49
E.4. Methanoloxydation an ZnO und ZnOxAg	53
E.5. Beziehung zwischen Bändermodell und Bindungstheorie	58
E.6. Methanoloxydation am Ag	60
F. Zusammenfassung	61
Literaturverzeichnis	63

A. Vorbemerkung

Im Rahmen von Untersuchungen der Methanoldampf-oxydation an Metall - Halbleiter - Pulvermischungen fanden G.- M. Schwab und K. Koller ¹⁾ eine überraschend hohe H_2O - und CO_2 - Ausbeute an einer Pulvermischung von Silber und Zinkoxid.

Sie versuchten eine Erklärung mit Hilfe des Bändermodells der Halbleiter und Metalle und der Bindungstheorie ; zusätzlich diskutierten sie ein Zusammenwirken der spezifischen Eigenschaften des Silbers (O_2 - Adsorption) und des Zinkoxids (CH_3OH - Adsorption) .

Eine Untersuchung der Kinetik der Methanoldampf-oxydation an den drei verschiedenen Katalysatortypen (ZnO - Pulver, Ag - Pulver und $Ag - ZnO$ - Pulvermischung) sowie die quantitative Analyse der Reaktionsprodukte soll nun ein klareres Bild des Mechanismus geben.

Zur besseren Aufklärung der Kinetik wird auch der Methanolzerfall untersucht.

Eine Erklärung mit Hilfe der Randschichttheorie und der Bindungstheorie wird versucht.

B. Apparatur.

Es wurde eine offene Strömungsapparatur verwendet (Abb.1). Sie schließt Verfälschungen der Kinetik durch Transportvorgänge aus und erlaubt die Anwendung des Gaschromatographen zur Analyse der Reaktanten und der bei der Reaktion auftretenden Produkte. ²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾

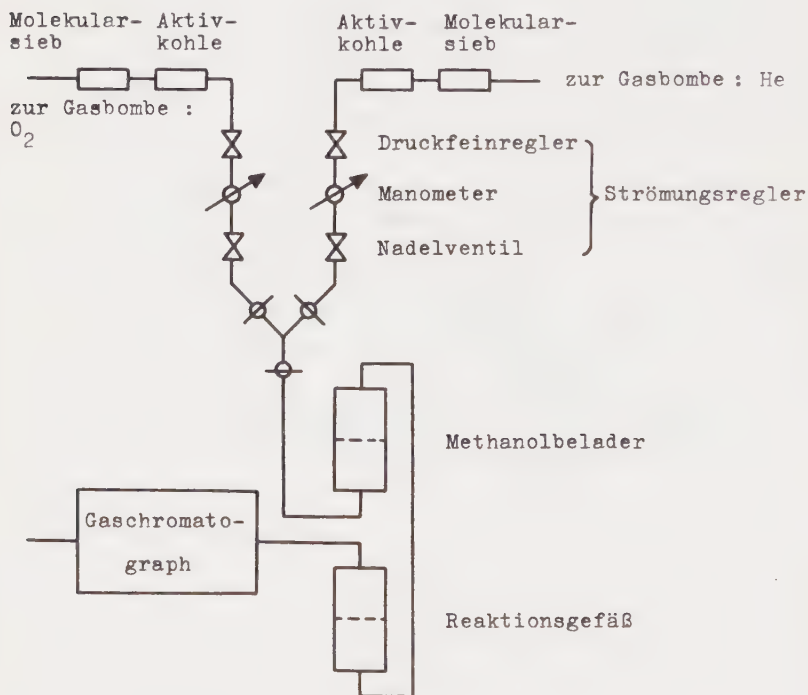


Abb.1 Schema der Apparatur

B.1. Störungsregler

Die Strömungsgeschwindigkeit wurde durch einen Druckfeinregler und ein Nadelventil (aus dem unbenutzten FID-Teil des Gaschromatographen) eingestellt. Sie wurde mit dem Seifenlamellenströmungsmesser am Chromatographenausgang gemessen und der Druckanzeige am Manometer (Abb.1) zugeordnet. Die Zuordnung - Strömungsgeschwindigkeit zu Druck am Manometer - war bei fest eingestelltem Nadelventil eindeutig und reproduzierbar. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde hinter dem Methanolbelader gemessen ; die Werte geben also die Volumengeschwindigkeit des Gasgemisches ($V_{O_2} + V_{CH_3OH}$) wieder.

B.2. Methanolbelader

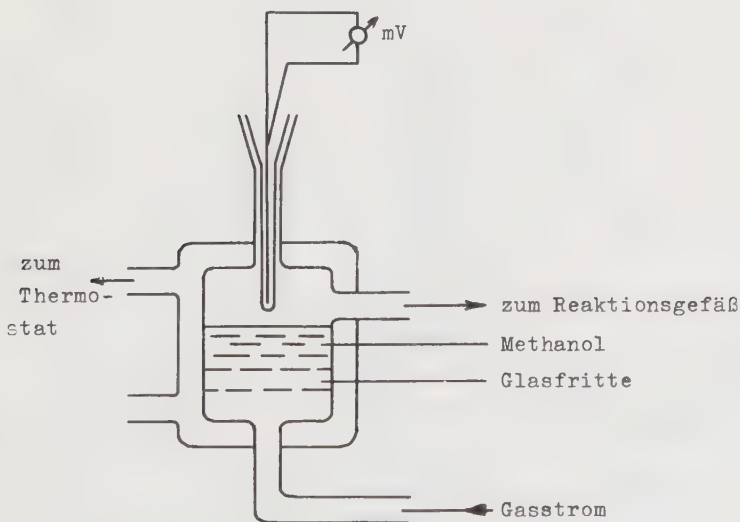


Abb.2 Methanolbelader schematisch ⁴⁾⁵⁾

Der Gasstrom wird durch eine Fritte und das darüber gefüllte Methanol geleitet (Abb.2). Der Gasraum und die Flüssigkeit werden durch einen Kühlmantel auf einer Temperatur von 4°C gehalten, entsprechend einem Methanolpartialdruck von 38 Torr. Dieser Wert wurde mit dem Gaschromatographen geprüft.

Die Temperatur von 4°C wurde durch die Hintereinanderschaltung eines Thermostaten und eines Kryostaten erreicht und auf $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten. Sie wurde mit einem Eisen - Konstantan - Thermoelement abgetastet (Abb.2). Die geringe Thermospannung von $0,205\text{ mV}$ wurde mit einem Röhrenvoltmeter der Fa. Knick gemessen.

B.3. Reaktionsgefäß

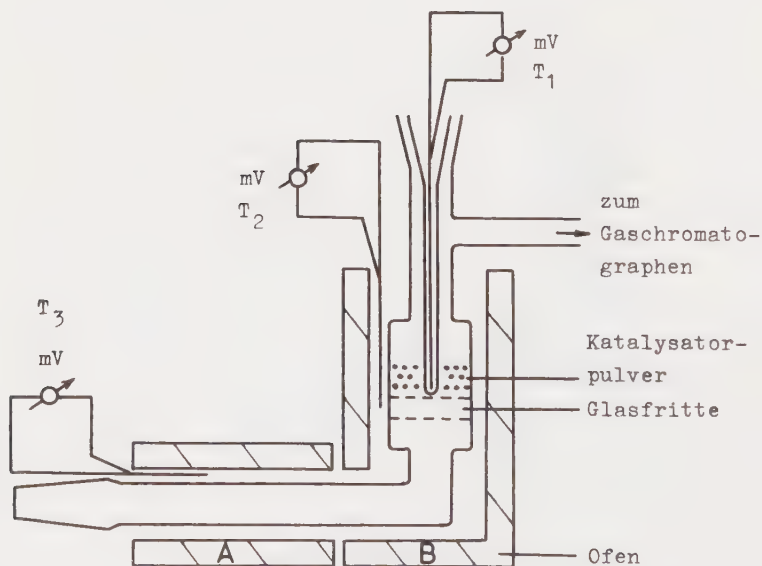


Abb.3 Reaktionsgefäß mit Ofen, schematisch.

Das Katalysatorpulver liegt in einer 1 bis 2 mm dicken Schicht über der Fritte (Abb.3) und wird vom Gasgemisch durchströmt. Die Gase wurden in dem weiten Eintrittsrohr vorgewärmt, um ein Temperaturgefälle auf der Fritte von außen zur Mitte zu vermeiden. Teil A und B des Ofens (Abb.3) waren parallel geschaltet und ein Regelwiderstand lag in Reihe mit A. Damit konnte die Heizleistung in Teil A und B so aufeinander abgestimmt werden, daß die Temperaturen T_2 und T_1 (Abb.3) gleich waren. Die Temperaturen T_1 , T_2 und T_3 wurden mit Eisen - Konstantan - Thermoelementen gemessen. Die Ofentemperatur konnte auf $\pm 1,5^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden.

B.4. Gaschromatograph.

Es wurde ein Gaschromatograph F6 der Firma Perkin Elmer & Co. mit einem Hitzdrahtdetektor benutzt. Das Einlaßventil erlaubte, aus dem kontinuierlichen Gasstrom der Apparatur jeweils 0.1 ml in den Chromatographen einzuschleusen. Die Zuleitungen vom Reaktionsgefäß zum Ventil, das Ventil selbst und die Zuleitungen zu den Säulen wurden auf ca. 60°C thermostatisiert, um ein Auskondensieren des bei der Reaktion bis zu 80 Torr Partialdruck entstehenden Wassers zu verhindern. Als Trägergas diente Helium, das mit einem Molekularsieb nachgereinigt wurde. Die Arbeitsbedingungen am Chromatographen wurden so gewählt, daß Zackenhöhe und Partialdruck linear verknüpft waren (mit Ausnahme von H_2O , siehe unten).

Eine Säulenumschaltplatte ermöglichte die gleichzeitige Verwendung von drei verschiedenen Säulen und somit die Analyse sämtlicher Reaktionsprodukte in einem Durchgang. Die verwendeten Säulen waren Marlophen, Kieselgel und Molekularsieb $5\text{ \AA}$ von Perkin Elmer & Co (genaue Bezeichnung Tab.1) ; sie waren in Reihe geschaltet. Das Umschaltprogramm war so abgestimmt, daß H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, CH_2O , CH_3OH und H_2O getrennt werden konnten, ohne daß eine für eine Säule schädliche Substanz in diese eindringen konnte.

Säule	Kat.Nr.	geeignet zur Trennung folgender Gase
Marlophen	2S 35.75	$C_2H_4O_2$, CH_2O , CH_3OH , H_2O
Kieselgel, JoCe	oS 0.93	CO_2
Molekularsieb 5Å	oS 0.91	H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO

Tab.1 verwendete Säulentypen

B.5. Substanzen.

Zinkoxid : ZnO

Zinkweiß, kolloidal extra

von der Zinkweiß - Handelsges.m.b.H. Oberhausen

Analyse :

ZnO	99,9	%	Fe ₂ O ₃	0,002	%
PbO	0,006	%	S	0,007	%
CuO	Spuren		Cl	0,001	%
CdO	0,006	%	HCl	0,005	%

Das Zinkoxid wurde vor Gebrauch ca. 4 Std. an Luft bei 700 °C gesintert, dann mit 5 to/cm² gepreßt und im Mörser wieder zu Pulver zerrieben. (Diese Behandlung gewährleistet stabilere katalytische Eigenschaften).

Silber : Ag

Silberpulver von Degussa Frankfurt.

Das Silberpulver wurde vor Gebrauch mit 5 to/cm² zu Pillen gepreßt und anschließend im Mörser wieder zerrieben. (Es wurde ebenso behandelt wie der Mischkatalysator, bei dem ein Pressen wegen des besseren Kontaktes erforderlich war. Siehe unten)

Mischkatalysator : (Ag x ZnO)

Es wurde aus gleichen Gewichtsteilen Silber- und Zinkoxid-Pulver eine Mischung hergestellt und mit 5 to/cm² zu Pillen gepreßt. Die Pillen wurden im Mörser wieder zu feinem Pulver zermahlen.

Methanol :

Präparat p.a. von Riedel de Haën, Hanau.

Gase:

Sie wurden aus Stahlbomben entnommen und mit Molekularsieben bzw. Aktivkohle nachgereinigt. Mit dem Chromatographen konnten keine Verunreinigungen mehr festgestellt werden.

Allerdings konnte ein Restpartialdruck von ca. 0,5 Torr Wasser = 0,07 % des Gesamtdruckes nicht beseitigt werden.

C. Methodik

C.1. Reproduzierbarkeit

An allen Katalysatoren wurde die Reaktion erst einige Zeit ablaufen gelassen, ehe mit den eigentlichen Messungen begonnen wurde. In dieser Zeit wurde grob die Temperatur des Reaktionsbeginns und das Temperaturintervall bis zur vollständigen Oxydation bestimmt. Häufig zeigte sich dabei zwar keine wesentliche Änderung der Aktivierungsenergie, aber eine Verschiebung des Reaktionsbeginns zu höheren Temperaturen, was gleichbedeutend mit einer Erniedrigung des Häufigkeitsfaktors ist. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß das feine Katalysatorpulver bei den Reaktionstemperaturen ($100 < T < 400$ °C) zu größeren Körnern zusammensintert und somit die geometrische Oberfläche verkleinert wird. Trotzdem dürften die errechneten Häufigkeitsfaktoren der drei Katalysatoren (ZnO, Ag, ZnO x Ag) vergleichbar sein, da bei allen gleiche Vorbedingungen herrschten.

Die Reaktionstemperaturen wurden zunächst von oben nach unten und wieder von unten nach oben variiert. Es zeigte sich aber kein Unterschied im Reaktionsverlauf, deshalb wurde später darauf verzichtet und die Temperatur nur noch von oben nach unten verändert.

C.2. Messungen

C.2.1. Wandreaktion

Zunächst wurde der Beginn und der Verlauf der Wandreaktion bestimmt. Es zeigte sich, daß die Wandreaktion erst außerhalb des zu untersuchenden Temperaturintervalls wesentlich wird (> 380 °C). Sie wurde deshalb weiterhin nicht mehr berücksichtigt.

C.2.2. Druck - Zeitkurven

Bei konstanter Temperatur wurde die Verweilzeit (Reaktionszeit) eines Gasgemisches konstanter Zusammensetzung am Kontakt geändert. Auftragen des Partialdruckes der Reaktanten oder Produkte gegen die reziproke Strömungsgeschwindigkeit, die proportional der Verweilzeit ist, liefert die

Druck - Zeit - Kurven. Die Temperaturen wurden so gewählt, daß mit der durch die Apparatur gegebenen Verweilzeitdifferenz die größtmögliche Umsatzdifferenz erreicht wurde. Denn nur aus solchen Druck - Zeit - Kurven hat eine Bestimmung der Kinetik einen Sinn ⁷⁾. Schien die Umsatzdifferenz nicht groß genug, wurde noch bei weiteren Temperaturen gemessen.

C.2.3. Aktivierungsenergie

Bei konstantem Gasstrom konstanter Zusammensetzung (d.h. bei konstanter Reaktionszeit) wird die Temperatur des Reaktionsgefäßes variiert und so die Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur bestimmt. Mit der durch die Reaktionsordnung festgelegten Geschwindigkeitsgleichung läßt sich dann die durch die Arrheniusgleichung definierte Aktivierungsenergie berechnen.

C.3. Auswertung

C.3.1. Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur wurde mit einem Eisen - Konstantan - Thermoelement gemessen (Abb.3 : T_1 , T_2) . Die Umrechnungen der Thermospannungen in $^{\circ}\text{C}$ wurden nach einer internationalen Tabelle (Amerikanische Standardwerte) durchgeführt.
Fehler : $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$

C.3.2. Volumengeschwindigkeit und Verweilzeit

Die Volumengeschwindigkeit wurde mit dem Seifenlamellenströmungsmesser am Chromatographenausgang, also nach der Methanolbeladung des Sauerstoffstromes, gemessen. Die gemessenen Werte sind deshalb die wirklichen Strömungsgeschwindigkeiten bezogen auf 720 Torr Luftdruck und 20°C Zimmertemperatur.

Als Reaktionszeit (Verweilzeit) wird der Quotient aus Katalysatorvolumen und Volumengeschwindigkeit benutzt. Das Katalysatorvolumen wurde der Einfachheit halber gleich 1 ml gesetzt, sodaß die angegebenen Verweilzeiten nur relativen Charakter haben.

C.3.3. Eichung des Gaschromatographen.

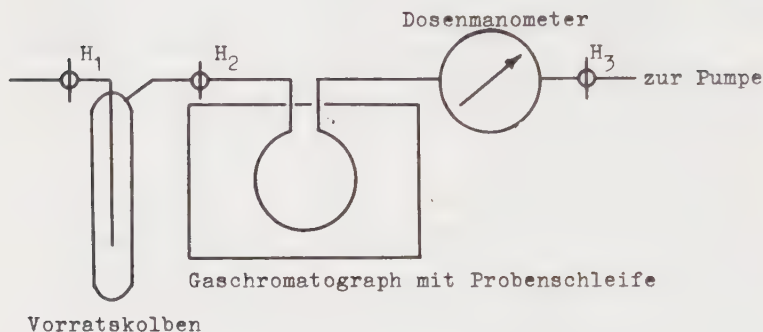


Abb.4 Eichanordnung , schematisch

Der evakuierte Vorratskolben (Abb.4) wird mit dem zu eichenden Gas gefüllt. Durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes H₂ wird bei geschlossenem Hahn H₃ eine bestimmte Menge Gas in den vorher evakuierten Teil zwischen H₂ und H₃ (Probenschleife und Manometer) (Abb.4) eingelassen, anschließend wird H₂ wieder geschlossen. Der nun in der Probenschleife herrschende Gasdruck wird am Dosenmanometer abgelesen. Mit dem Einlaßventil wird das Gas in der Probenschleife in den Chromatographen eingeschleust. Die ausgeschriebene Zackenhöhe wird dem vorher am Dosenmanometer abgelesenen Druck zugeordnet.

Die bei Zimmertemperatur flüssigen Substanzen wurden im Vorratskolben bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs eingefroren. Bei geschlossenem Hahn H₁ wird nun zwischen H₁ und H₃ (Abb.4) evakuiert und der Hahn H₂ und anschließend H₃ geschlossen. Die gefrorene Flüssigkeit im Vorratskolben wird nun wieder aufgetaut. Durch vorsichtiges Öffnen von H₂ kann jetzt in der Probenschleife jeder gewünschte Druck bis zum Dampfdruck bei Zimmertemperatur eingestellt werden.

Bei Wasser kann nach dieser Methode nur bis zu 17,5 Torr, dem Dampfdruck bei Zimmertemperatur, geeicht werden, da eine Temperierung der gesamten Vakuumanlage ausgeschlossen war. Dies aber ist ein zu kleiner Bereich für eine vernünftige Extrapolation bis zu den bei der Reaktion auftretenden hohen H_2O -Partialdrucken (bis 80 Torr). Deshalb wurde Wasser mit dem Verdampfer (Abb.2) bis etwa 60 Torr geeicht. Als Druck wurde der zur jeweiligen Temperatur des Verdampfers gehörende Dampfdruck des Wassers eingesetzt. Nach anfänglich linearem Anstieg der Zackenhöhe mit dem Partialdruck der auch mit den statischen Messungen übereinstimmt, nimmt die Zunahme der Zackenhöhe mit wachsendem Partialdruck immer mehr ab. Die Abhängigkeit der Zackenhöhe vom Partialdruck ist nicht linear wie bei allen anderen Substanzen.

Die Eichung für Methanol wurde ebenfalls nach beiden Methoden durchgeführt und führte zu übereinstimmenden Ergebnissen. Dies zeigt, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen der Unterschied zwischen statischem und dynamischem Druck innerhalb der Meßgenauigkeit vernachlässigt werden kann.

Fehler : $H_2O = \pm 1$ bis 2 Torr, $CH_3OH = \pm 0,5$ Torr, $CO_2 = \pm 0,2$ Torr

C.3.4. Korrektur der gemessenen Partialdrucke ⁵⁾.

Die untersuchten Reaktionen sind nicht raumbeständig. Bei statischer Messung würde sich das in einer Druckänderung äußern. Die offene Strömungsapparatur aber gleicht den Druck auf Kosten der Strömungsgeschwindigkeit hinter dem Reaktionsraum aus. Die Verteilung der Partialdrucke in einem bestimmten, zur Analyse herausgegriffenen Volumen, wird deshalb verzerrt. Die gemessenen Drucke müssen noch korrigiert werden.

C.3.4.1. Korrektur der Partialdrucke bei der Methanoloxydation.

Die Reaktion läuft nach der Bruttogleichung (1) unter Molzahlvergrößerung ab :



Die Summe der gemessenen Partialdrucke muß dem äußeren Luftdruck gleich sein :

$$(2) \quad \frac{p_M}{x} + \frac{p_{O_2}}{x} + \frac{p_{CO_2}}{x} + \frac{p_{H_2O}}{x} = 720 :$$

mit

$$(3) \quad p_{\text{gemessen}} = \frac{p_{\text{wahr}}}{x} \quad (x = \text{Korrekturfaktor})$$

unter Verwendung der Beziehung für die Anfangspartialdrucke :

$$(4) \quad p_{O_2}^0 = 720 - 38 ; \quad p_M^0 = 38 ;$$

und durch Substitution aller übrigen Partialdrucke durch den von CO_2 (dieser ist am genauesten meßbar)

$$p_{O_2} = (720 - 38) - \frac{3}{2} p_{CO_2}$$

$$(5) \quad p_{H_2O} = 2 p_{CO_2} ;$$

$$p_M = 38 - p_{CO_2} ;$$

ergibt sich für den Korrekturfaktor x :

$$(6) \quad x = 1 + \frac{0.5 p_{CO_2}}{720} ,$$

C.3.4.2. Korrektur der Partialdrucke beim Methanolzerfall.

Auch beim Methanolzerfall ergibt sich eine Molzahlvergrößerung, nach der Bruttoformel :



Die Summe der gemessenen Partialdrucke muß wieder dem äußeren Luftdruck gleich sein :

$$(8) \quad \frac{p_M}{x} + \frac{p_{CO}}{x} + \frac{p_{H_2}}{x} + \frac{p_{He}}{x} = 720$$

mit den Anfangsbedingungen

$$(9) \quad p_{He} = 720 - 38 ; \quad p_M)_0 = 38 ;$$

und den Beziehungen

$$(10) \quad p_{He} = 720 - 38$$

$$p_M = 38 - p_{CO}$$

$$p_{H_2} = 2 p_{CO}$$

ergibt sich für den Korrekturfaktor x :

$$(11) \quad x = 1 + \frac{2 p_{CO}}{720}$$

C.3.5. Die Reaktionsordnung nach Methanol.

Wie weiter unten noch gezeigt wird, liegt bei allen Reaktionen eine 0. Ordnung nach dem Sauerstoff vor. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also unabhängig vom Sauerstoffdruck.

Die Reaktionsordnung nach Methanol läßt sich damit einfach aus dem Verlauf der Druck - Zeit - Kurven bestimmen; für jede Ordnung ergibt sich ein charakteristischer Verlauf der Reaktion mit der Zeit.

C.3.5.1. Nullte Ordnung

Statt der sonst üblichen Konzentrationen seien hier die

Partialdrucke eingesetzt (M = Methanol) und $p_M)_0$ = Methanolpartialdruck zur Zeit $t = 0$.

$$(12) \quad - \frac{dp_M}{dt} = k_0 ;$$

$$(13) \quad p_M)_0 - p_M = k_0 t .$$

C.3.5.2. Erste Ordnung :

$$(14) \quad - \frac{dp_M}{dt} = k_1 p_M ;$$

$$(15) \quad \log p_M)_0 - \log p_M = \frac{1}{2,3} k_1 t ;$$

C.3.5.3. Produkthemmung

Für den Fall starker Hemmung folgt aus der Adsorptionsisotherme nach LANGMUIR (siehe Kapitel E4) :

$$(16) \quad - \frac{dp_M}{dt} = k_H \frac{p_M}{p_{\text{Produkt}}} ;$$

Ist p_{Produkt} mit p_M wie folgt verknüpft :

$$(17) \quad p_{\text{Produkt}} = \frac{1}{k} (p_M)_0 - p_M)$$

so läßt sich Gleichung (16) integrieren :

$$(18) \quad - \left\{ 2,3 p_M)_0 \log p_M - p_M \right\} = k t - \text{konst} ;$$

Die Reaktionsordnung nach Methanol bestimmt man nun durch Linearisieren der Druck - Zeit - Kurven. Liegt z.B. 1. Ordnung vor, so muß $\log p_M$ gegen die Zeit aufgetragen eine Gerade ergeben , entsprechend bei Produkthemmung die linke Seite von Gleichung (18).

C.3.6. Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Die Aktivierungsenergie ist durch die 'ARRHENIUS - Gleichung

$$(19) \quad k = k_0 e^{-\frac{q}{RT}} ; \quad \text{oder}$$

$$(20) \quad \log k = \log k_0 - \frac{1}{2,3} \frac{q}{RT}$$

definiert und wird aus der Neigung einer Geraden bestimmt, die beim Auftragen von $\log k$ gegen $1/T$ entsteht.

Je nach der vorliegenden Reaktionsordnung ist $\log k$ verschieden mit den Partialdrücken verknüpft. Für den Fall der 1.Ordnung ergibt sich nach Gleichung (15) :

$$(21) \quad \log k = \log (\log p_M)_0 - \log p_M) - \log \frac{t}{2,3}$$

Da bei der dynamischen Methode t konstant ist, genügt es $\log (\log p_M)_0 - \log p_M$ gegen $1/T$ (T = absolute Temperatur in $^{\circ}\text{K}$) aufzutragen. Aus der Steigung der Geraden ($\text{tg } \varphi$) berechnet sich dann die Aktivierungsenergie q :

$$(22) \quad q = - 4,57 \text{ tg } \varphi \quad (\text{ cal / Mol })$$

mit der absoluten Gaskonstanten $R = 1,99 \text{ (cal / Grad Mol)}$

D. Ergebnisse.

Die Messungen wurden jeweils an 1g ZnO - Pulver, an 1g Ag - Pulver und an 2g Mischkatalysator (Ag x ZnO), bestehend aus 1g Ag-Pulver vermischt mit 1g ZnO-Pulver, (siehe Kapitel B.5.) bzw. 1g Mischkatalysator mit jeweils 0,5g Ag-Pulver und ZnO-Pulver, durchgeführt.

Tab.2 zeigt eine Übersicht der Temperaturen des Reaktionsbeginns und der Reaktionsprodukte an den verschiedenen Katalysatoren.

	Wand- reak- tion	ZnO	Ag	Ag x ZnO
		250 °C	130 °C	70 °C
Methanol- oxydation	380 °C	H ₂ , CO, CO ₂	CO ₂ , H ₂ O	CO ₂ , H ₂ O
		Spuren	Spuren	Spuren
		H ₂ O, CH ₂ O	CH ₂ O,	H ₂ , CH ₂ O
		C ₂ H ₄ O ₂	C ₂ H ₄ O ₂	C ₂ H ₄ O ₂
		250 °C	380 °C	260 °C
Methanol- zerfall	380 °C	CO, H ₂	-	CO, H ₂
				CO ₂ , CH ₄

Tab.2 Charakterisierung der Reaktionen.

Zu den Angaben über die Reaktionen am Zinkoxid muß hinzugefügt werden, daß nur die Messung der Aktivierungsenergie, d.h. der Verlauf der Oxydation und die Produktverteilung mit der Temperatur aus eigenen Messungen stammen. Die Angaben über die Kinetik werden der Arbeit von F.STEINBACH ⁵⁾⁶⁾ entnommen, da Kontrollmessungen unter gleichen Versuchsbedingungen diese bestätigten.

D.1. Reaktionsverlauf und Produkte bei der Methanoldampfoxydation.

D.1.1. Methanol (Abb.5)

Abb.5 zeigt den Verlauf des Methanolpartialdruckes mit der Temperatur bei der Methanoldampfoxydation an den drei Katalysatoren : 1g ZnO, 1g Ag, 2g Ag x ZnO . Wesentlich ist, daß die Reaktion am Mischkatalysator schon fast vollständig abgelaufen ist, ehe die Reaktion am Silber merklich einsetzt.

D.1.2. CO₂ und CO . (Abb.6)

Am Silber und am Mischkatalysator entsteht kein CO sondern nur CO₂ ; es wird das aus dem Zerfall entstehende CO vollständig zu CO₂ oxydiert.

Am ZnO entsteht CO und CO₂ , wobei nach höheren Temperaturen ($t > 340^{\circ}\text{C}$) CO zugunsten von CO₂ wieder abnimmt (Abb.6).

D.1.3. H₂O und H₂ (Abb.7)

Am Silber und am Mischkatalysator entsteht nur H₂O. Allerdings ist nur bei höheren Partialdrucken die Wasserausbeute doppelt so groß wie die Abnahme von Methanol. Bei kleineren Umsätzen scheint dies nicht zu stimmen. Der Grund hierfür ist wohl in der absoluten Ungenauigkeit der Eichkurve für Wasser zu suchen, da kein H₂ festgestellt werden konnte.

Bei der Methanoloxydation am ZnO konnte außer Spuren kein Wasser gefunden werden. Es entsteht nur Wasserstoff entsprechend den umgesetzten Molen des Methanols (Abb.7).

D.2. Reaktionsverlauf und Produkte beim Methanoldampfzerfall.

Am ZnO entstehen ab 250°C H₂ und CO entsprechend den zerfallenen Molen CH₃OH.

Die Produktverteilung des Methanolzerfalls am Mischkatalysator zeigt (Abb.8) . Es entsteht im wesentlichen H₂ und CO .

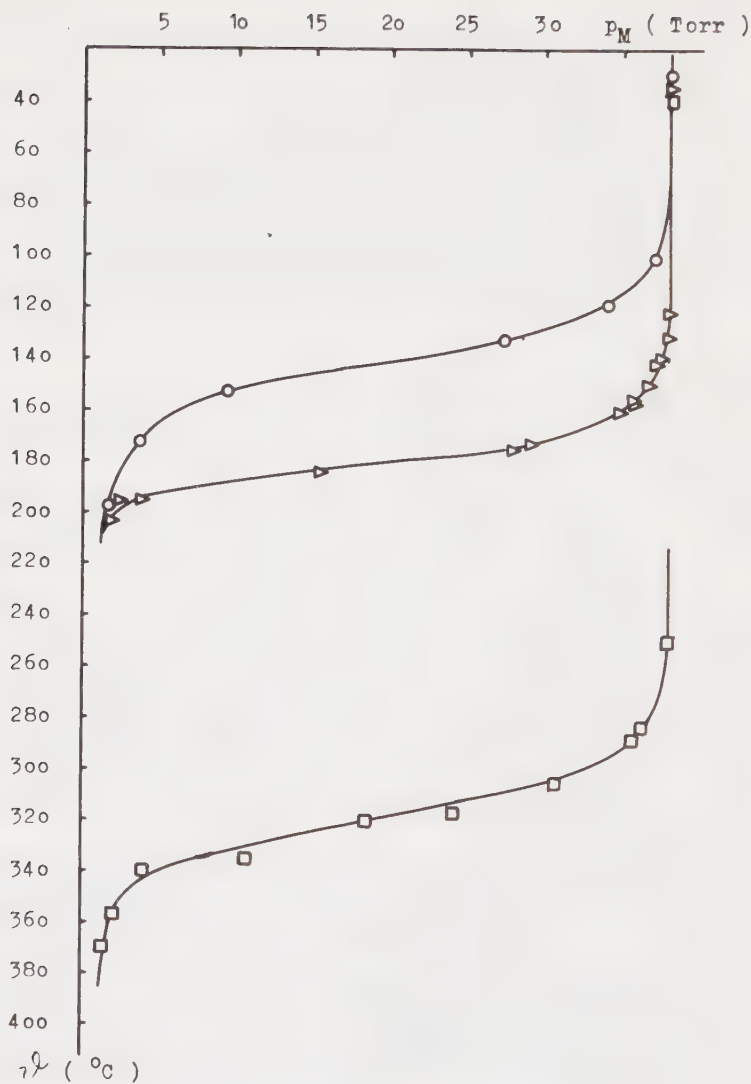


Abb.5 Verlauf des Methanolpartialdruckes bei der Oxydation an $\circ$: 2g (Ag x ZnO)

Δ : 1g Ag

$\square$: 1g ZnO

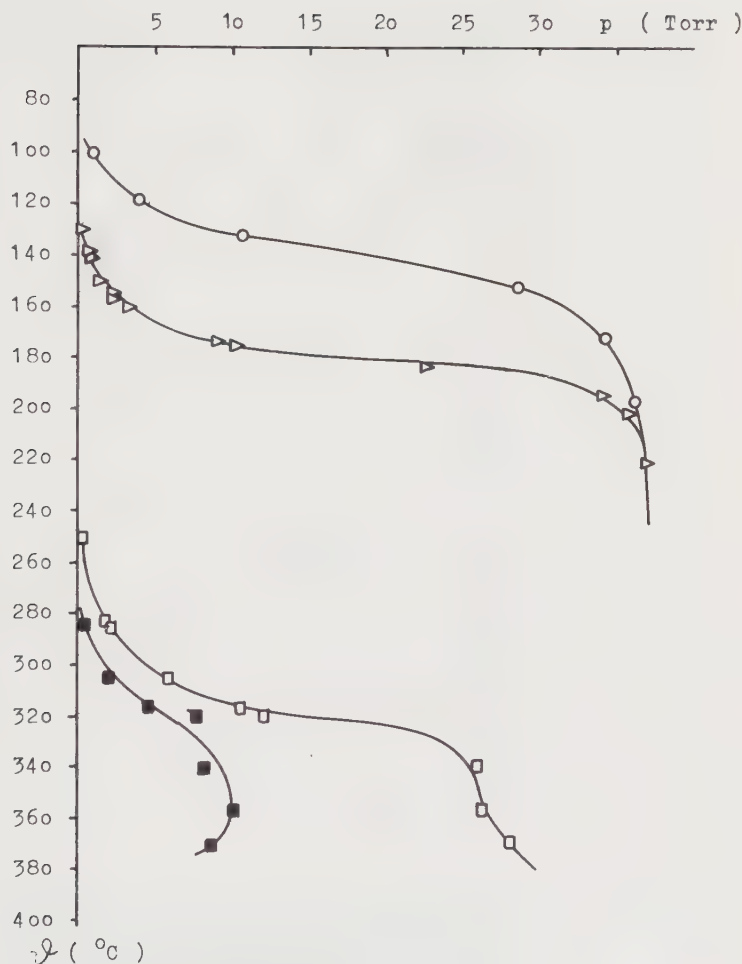


Abb.6 Verlauf des CO und CO_2 Partialdruckes bei der Methanoloxydation.

- : CO_2 , an (AgxZnO) ; es entsteht kein CO .
 Δ : CO_2 , an Ag ; es entsteht kein CO .
 □ : CO_2 , ■ : CO , an ZnO .

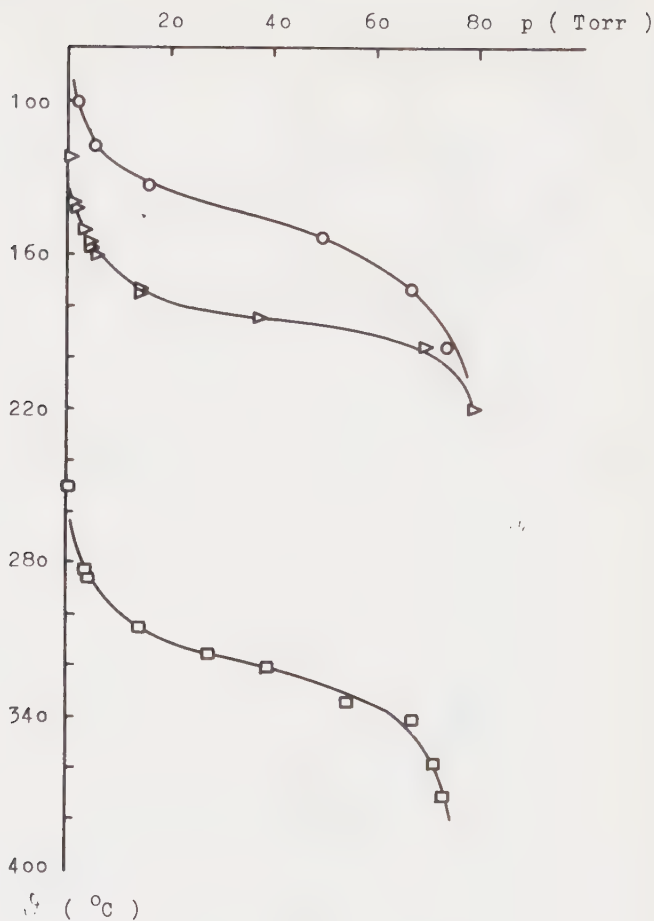


Abb.7 Verlauf der H₂O- und H₂-Ausbeute mit der Temperatur bei der Methanoloxydation.

○ : H₂O am Mischkatalysator (Ag x ZnO)

Δ : H₂O am Silber

□ : H₂ am Zinkoxyd

Am Mischkatalysator und Silber entsteht kein H₂ und am Zinkoxyd kein H₂O.

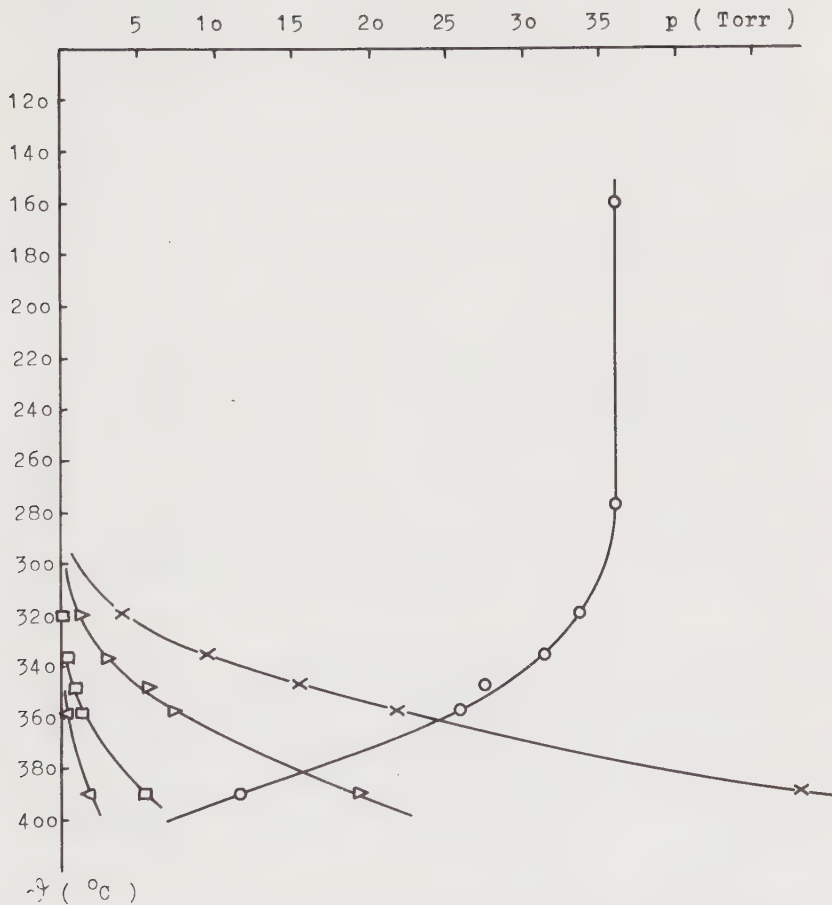
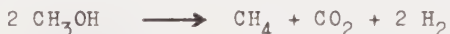


Abb.8 Methanoldampfzerfall am Mischkatalysator (Ag x ZnO)
 $\circ$: CH_3OH , $\times$: H_2 , Δ : CO , $\square$: CO_2 , ∇ : CH_4 .

In geringen Mengen entsteht allerdings auch CO_2 und CH_4 . Die Entstehung von CO_2 läßt sich zum Teil dadurch erklären, daß geringe Mengen von Luftsauerstoff im He - Strom nicht vermieden werden konnten.

CO_2 und CH_4 kann aber auch nach folgender Gleichung entstanden sein :



D.3. Die Kinetik an den verschiedenen Katalysatoren.

D.3.1. Zinkoxyd

Bei der Methanoloxydation am ZnO fand STEINBACH ⁵⁾⁶⁾ für hohe Methanolpartialdrucke (> 100 Torr) die 0. Ordnung nach Methanol und für niedrige Partialdrucke (< 100 Torr) die 1. Ordnung.

Nach Sauerstoff liegt immer die 0. Ordnung vor.

Als Primärschritt und geschwindigkeitsbestimmend bei der Methanoloxydation muß der Zerfall in H_2 und CO angenommen werden ⁵⁾. Das nach der Sekundärreaktion



entstehende CO_2 hemmt die Methanoloxydation. (vgl. auch die direkten Untersuchungen der CO - Oxydation an ZnO ⁵⁾)
Die Druck-Zeit-Kurven der Methanoloxydation zeigt Abb.9 ⁶⁾

Die Druck-Zeitkurven für den Methanolzerfall zeigt Abb.10 . Ihre Linearisierung weist die 1. Ordnung nach Methanol aus (Abb.10) ⁶⁾ .

D.3.2. Mischkatalysator

Die Druck-Zeit-Kurven für die Methanoldampfxydation am Mischkatalysator ($\text{Ag} \times \text{ZnO}$) zeigt Abb.11 ; dabei wurde einmal an 1g Mischkatalysator gemessen, zum andern an 2g . Für die Druck-Zeit-Kurven bei 140°C an 1g Mischkatalysator und bei 133°C an 2g Mischkatalysator ist in Abb.12a der $\log p_M$ gegen die Zeit aufgetragen. Es ergeben sich recht gute Geraden; dies deutet auf eine 1.Ordnung nach Methanol.

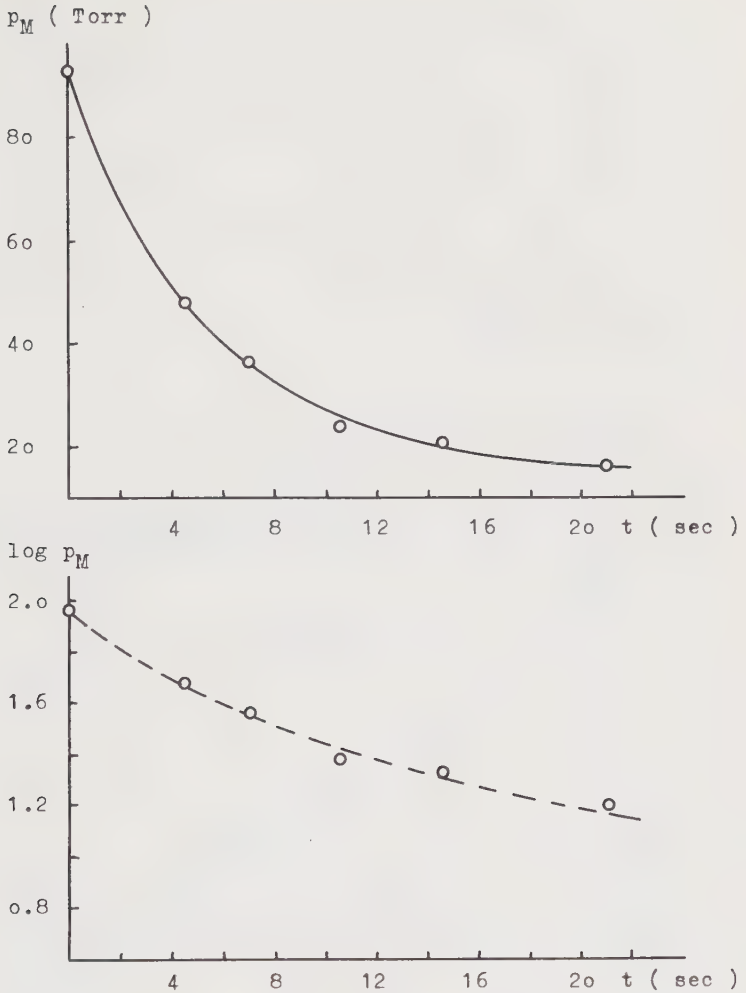


Abb.9 Methanoloxydation an ZnO (nach F.Steinbach⁶⁾)
 Druck - Zeit - Kurve bei $300^\circ C$ und Linearisierungsver-
 such nach 1.Ordnung nach Methanol (keine Gerade $\rightarrow$)
 Hemmung durch CO_2 ; siehe Text)

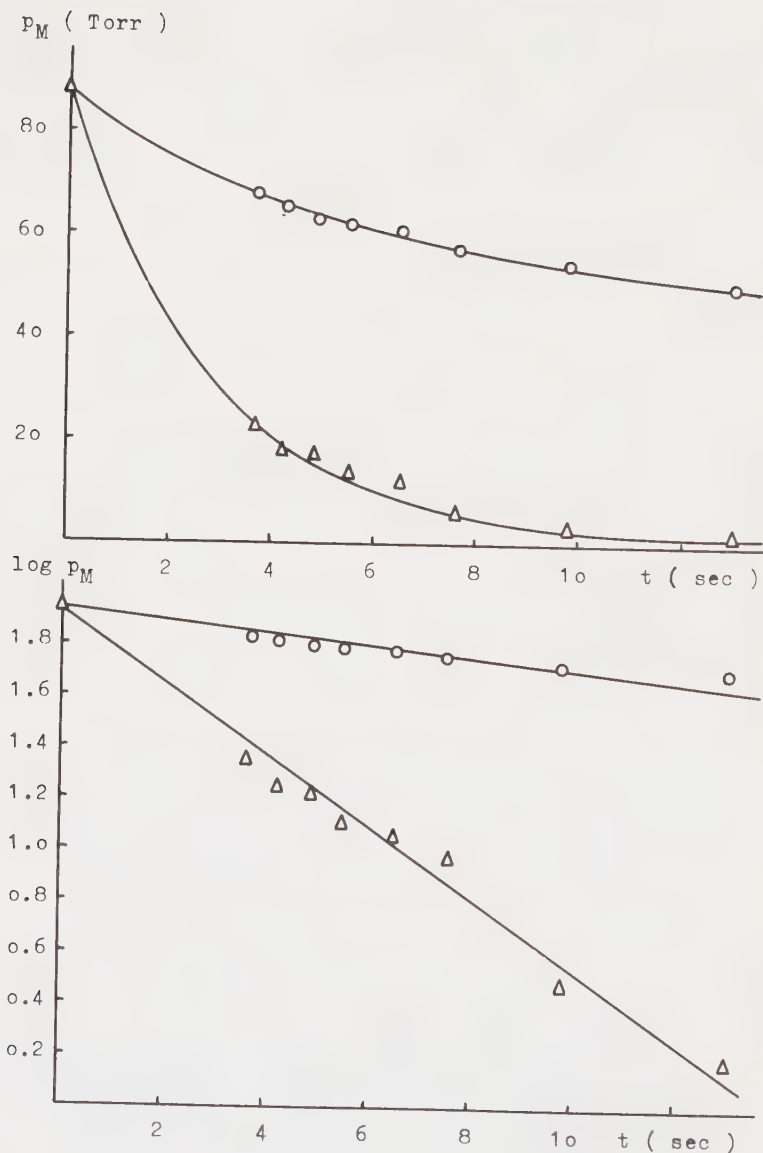
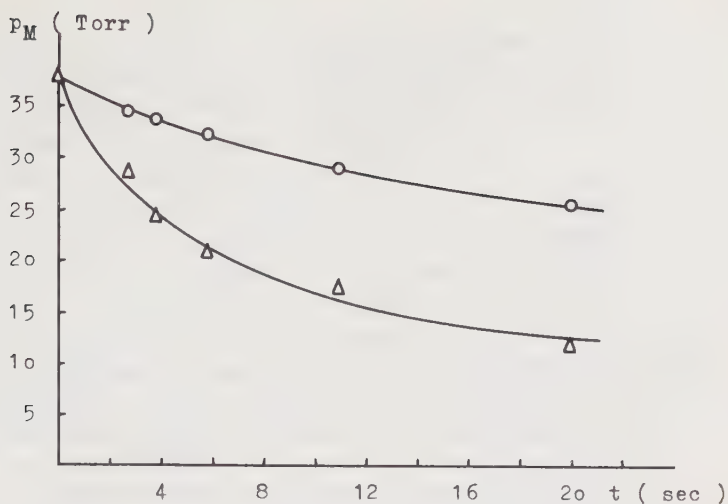
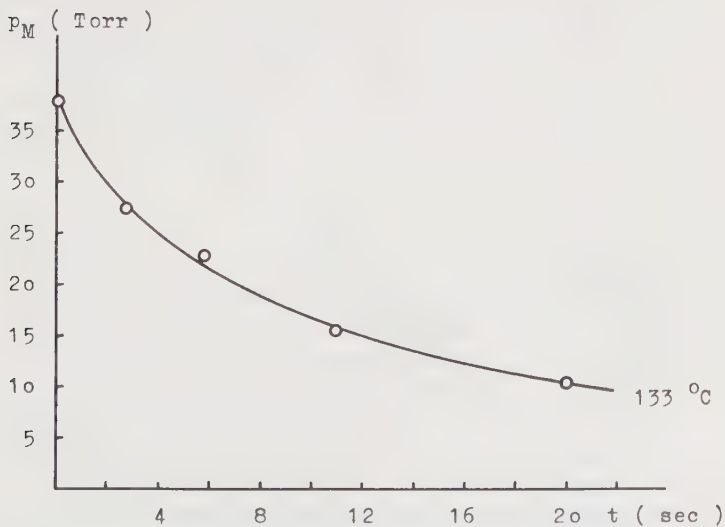


Abb. 10 Methanolzerfall an ZnO (nach F.Steinbach ⁶⁾)
 Druck - Zeit - Kurven und Linearisierung nach 1.Ordnung
 nach Methanol. ○ : 275 °C , Δ : 325 °C



Druck-Zeit-Kurven der Methanoloxydation an 1g(Ag x ZnO)

○ : 140 °C , Δ : 162 °C



Druck-Zeit-Kurve der Methanoloxydation an 2g(Ag x ZnO)

Abb. 11 Druck - Zeit - Kurven der Methanoloxydation
am Mischkatalysator (Ag x ZnO)

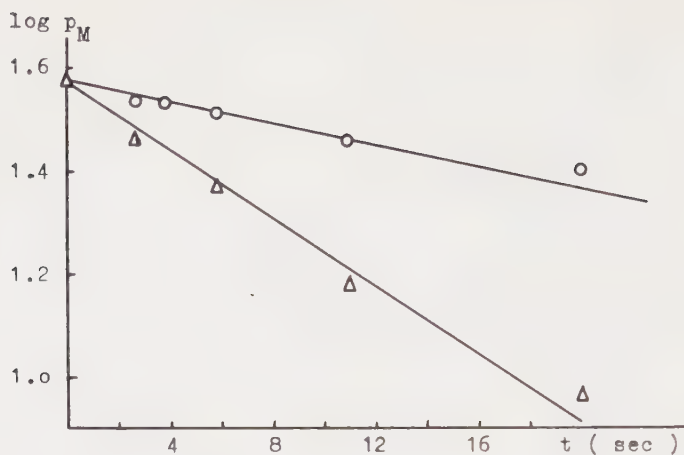


Abb. 12a Methanoloxydation ○ : 140 °C 1g (Ag x ZnO)
 Δ : 133 °C 2g (Ag x ZnO)

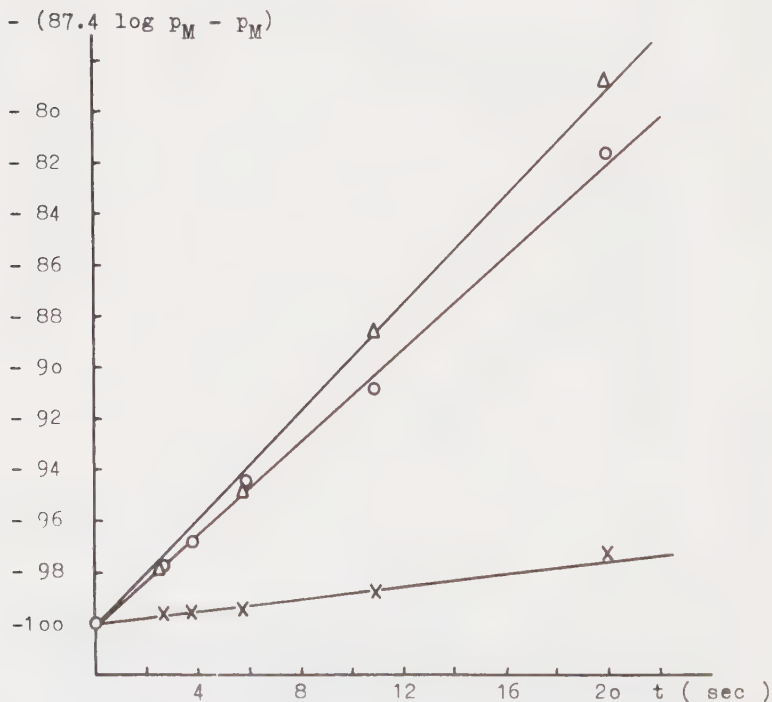


Abb. 12b Methanoloxydation an (Ag x ZnO). Linearisierung
 der Druck-Zeit-Kurven nach einer Produkthemmung
 Δ : 133 °C 2g(AgxZnO), ○ : 162 °C 1g(AgxZnO)
 x : 140 °C 1g(AgxZnO).

Die Druck - Zeit - Kurve bei 162°C an 1g Mischkatalysator aber läßt sich auf diese Weise nicht mehr linearisieren. Erst die Einführung einer Produkthemmung (CO_2 oder H_2O) in die Geschwindigkeitsgleichung (Gleichung (16) bis (18)) ergibt Geraden (Abb.12b).

Hier zeigt sich nun allerdings, daß wohl im gesamten Temperaturintervall eine Hemmung vorliegt. Offensichtlich ist aber bei kleinen Umsätzen die Hemmung zu vernachlässigen, wie aus Abb.12a hervorgeht.

Für kleine Umsätze (insbesondere bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten) darf also mit einer ungestörten 1.Ordnung nach Methanol gerechnet werden.

Nach Sauerstoff liegt 0. Ordnung vor. (siehe unten).

Die Reaktionsordnung des Methanolzerfalls am Mischkatalysator wurde nicht gemessen. Da aber am Silber keine Reaktion beobachtet wurde, am ZnO die Reaktion nach 1. Ordnung verläuft, darf angenommen werden, daß auch am Mischkatalysator 1.Ordnung vorliegt ; insbesondere da auch mit Lichtbestrahlung oder Dotierung des ZnO , die ähnliche Veränderungen des ZnO bewirken wie ein Kontakt mit Silber, die Kinetik des Zerfalls nicht geändert wird 5)6)46).

D.3.3. Silber

In Abb.13 sind die Druck-Zeit-Kurven der Methanoloxydation am Silberpulver wiedergegeben. Wie weiter unten gezeigt wird, liegt nach Sauerstoff 0.Ordnung vor. Nach Gleichung (15) muß dann, bei einer Reaktion 1.Ordnung nach Methanol der $\log p_M$ gegen die Verweilzeit aufgetragen eine Gerade ergeben. Abb.13 zeigt, daß dies erfüllt ist.

D.3.3.1. Die Sauerstoffordnung am Silber.

Abb.14 zeigt den Reaktionsverlauf der Methanoldampfxydation an Silber bei verschiedenen vorgegebenen Sauerstoffpartialdrücken und konstantem Methanolanfangsdruck. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst also mit steigendem Sauerstoffdruck.

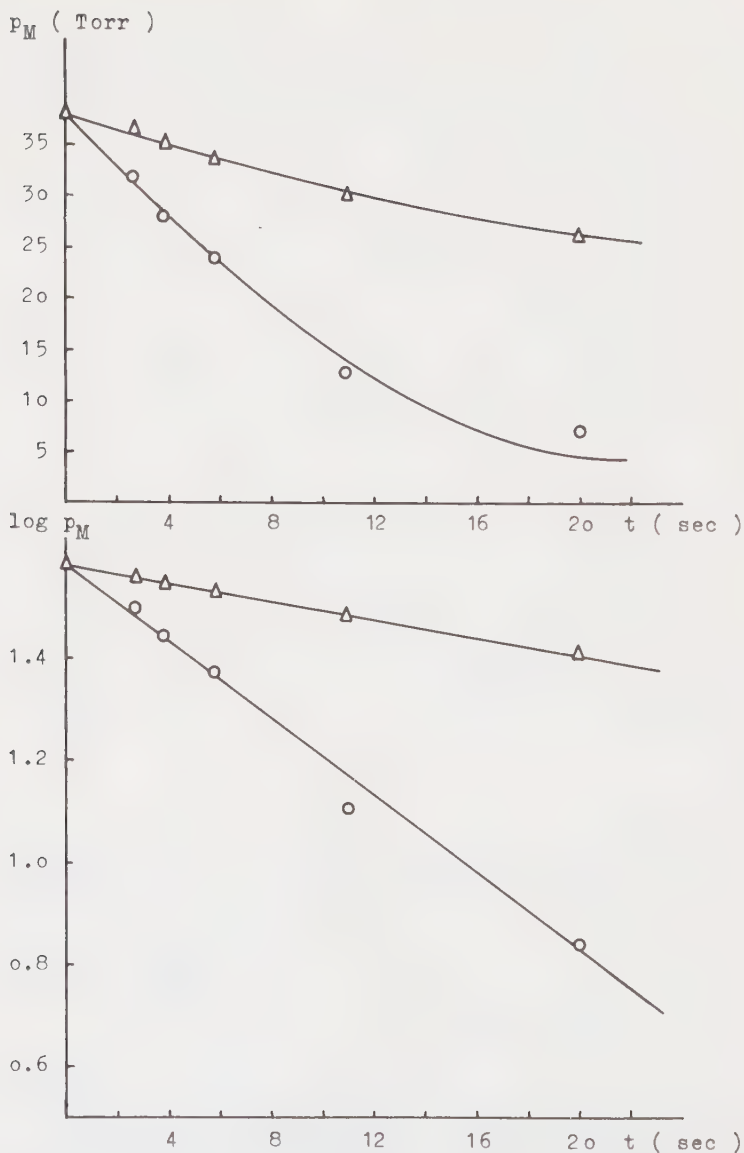


Abb.13 Druck - Zeit - Kurven der Methanoloxydation an Ag und ihre Linearisierung nach 1.Ordnung nach Methanol.

Δ : 152°C ; $\circ$: 166°C

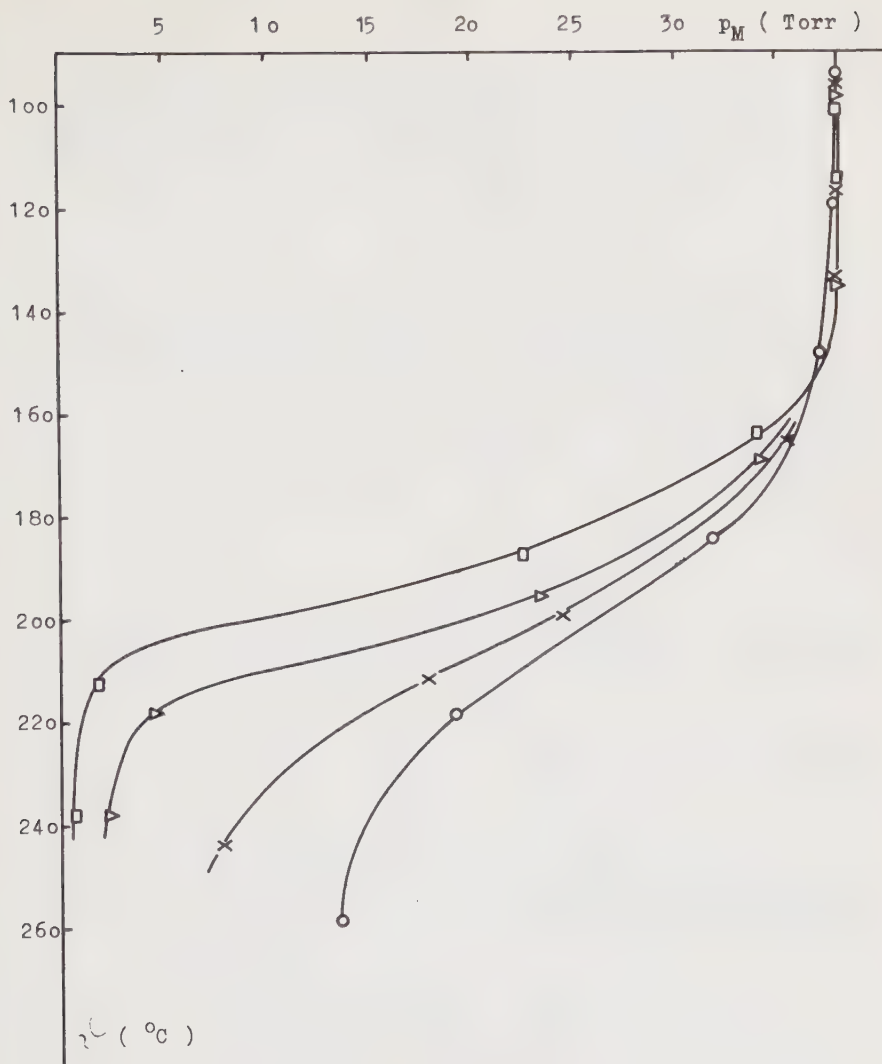


Abb. 14 Methanoloxydation an Silber
Methanolpartialdruck gegen Reaktionstemperatur mit dem
Sauerstoffanfangsdruck als Parameter.

- : $(p_{O_2})_0 = 53$ Torr
- × : $(p_{O_2})_0 = 82$ Torr
- △ : $(p_{O_2})_0 = 103$ Torr
- : $(p_{O_2})_0 = 190$ Torr

Da wir wissen, daß am Silber der Sauerstoff adsorbiert wird ⁵⁶⁾, muß die Reaktionsgeschwindigkeit der Adsorptionsdichte des Sauerstoffs und nach dem oben Gesagten dem Methanolpartialdruck proportional sein :

$$(23) \quad - \frac{dp_M}{dt} = k \cdot p_M \cdot \Theta_{O_2} ;$$

Θ_{O_2} ist der Bruchteil der in Frage kommenden Oberfläche, der O_2 von Sauerstoff bedeckt ist.

Setzt man die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme von LANGMUIR voraus, so gilt für Θ_{O_2}

$$(24) \quad \Theta_{O_2} = \frac{b \cdot p_{O_2}}{1 + b \cdot p_{O_2}} ;$$

dabei muß b nach VAN'T HOFF, bzw. BOLTZMANN die Temperaturabhängigkeit aufweisen :

$$(25) \quad b = b_0 \cdot e^{\frac{\lambda}{RT}} ;$$

λ = Adsorptionswärme.

Aus den Gleichung (23), (24) und (25) folgt nun für die Reaktionsgeschwindigkeit :

$$(26) \quad - \frac{dp_M}{dt} = k \cdot p_M \cdot \frac{b_0 \cdot e^{\frac{\lambda}{RT}} \cdot p_{O_2}}{1 + b_0 \cdot e^{\frac{\lambda}{RT}} \cdot p_{O_2}} ;$$

Im offenen Strömungssystem wird der Silberoberfläche aber immer ein konstanter Sauerstoffdruck angeboten, nämlich der Anfangssauerstoffpartialdruck $p_{O_2})_0$.

Damit läßt sich Gleichung (26) integrieren :

$$(27) \quad \log p_M)_o - \log p_M = \frac{k}{2,3} \frac{\frac{\lambda}{b_o e^{\frac{\lambda}{RT}} p_{O_2})_o}}{1 + b_o e^{\frac{\lambda}{RT}} p_{O_2})_o} t ;$$

substituiert man nun noch die Temperaturabhängigkeit von k nach Gleichung (20) (ARRHENIUS Gleichung) und bildet den Logarithmus, so folgt :

$$(28) \quad \log (\log p_M)_o - \log p_M = \log k' =$$

$$= - \frac{q - \lambda}{2,3 RT} - \log(1 + b_o e^{\frac{\lambda}{RT}} p_{O_2})_o) + \log p_{O_2})_o + \log k_o +$$

$$+ \log b_o + \log \frac{t}{2,3} ;$$

für kleine Sauerstoffdrucke, $b_o e^{\frac{\lambda}{RT}} p_{O_2})_o \ll 1$
geht Gleichung (28) über in :

$$(29) \quad \log(\log p_M)_o - \log p_M = \log k' = - \frac{1}{2,3} \frac{q - \lambda}{RT} + C ;$$

und für große Sauerstoffdrucke, $b_o e^{\frac{\lambda}{RT}} p_{O_2})_o \gg 1$
geht Gleichung (28) über in :

$$(30) \quad \log(\log p_M)_o - \log p_M = \log k' =$$

$$= - \frac{1}{2,3} \frac{q}{RT} + \log k_o + \log \frac{t}{2,3} ;$$

Gleichung (29) beschreibt die Verhältnisse für Sauerstoffdrucke zwischen diesen beiden Extremfällen. Mit genügender Genauigkeit läßt sie sich in unserem Verwendungsbereich vereinfachen :

$$(31) \quad \log k' = - \frac{q - \lambda + \lambda \cdot f(p_{O_2})}{2,3 RT} + \log p_{O_2})_o + C ;$$

Die Gleichungen (29) bis (31) bedeuten nun, daß

$$\log k' = \log(\log p_M)_0 - \log p_M$$

gegen die reziproke Temperatur mit $p_{O_2}_0$ als Parameter aufgetragen, Geraden ergeben muß, deren Steigung mit wachsendem Sauerstoffdruck zunimmt : Abb.15 bestätigt dies. Die aus den Steigungen der Geraden berechneten Temperaturkoeffizienten oder scheinbaren Aktivierungsenergien

$$q_s = q - \lambda + \lambda f(p_{O_2}) \quad (0 < f(p_{O_2}) < 1)$$

sind in Abb.16 gegen die Anfangs-Sauerstoffpartialdrucke aufgetragen. Aus den beiden Grenzfällen (29) und (30) ergeben sich nach Abb.16 folgende Werte für q und λ :

$$q = 37 \text{ kcal/Mol} ; \quad \lambda = 20 \text{ kcal/Mol} ;$$

Weiterhin wurde noch nach Gleichung (28) aus den experimentellen Werten (siehe Abb.5 und Abb.14) die Konstanten k_0 und b_0 berechnet :

$$k_0 = 4,1 \times 10^{17} \text{ (1/sec)} ; \quad b_0 = 3,3 \times 10^{-12} \text{ (1/Torr)}$$

Mit diesen Werten für q, λ, k_0 und b_0 wurde nun die rechte Seite von Gleichung (28) berechnet und in Abb.17 gegen $1/T$ mit $p_{O_2}_0$ als Parameter aufgetragen. In Tabelle 3 werden die daraus berechneten scheinbaren Aktivierungsenergien mit denen aus den gemessenen Punkten verglichen. Die relativ gute Übereinstimmung dieser Werte und die ebenfalls gute Beschreibung der Geraden durch Gleichung (28) (siehe Abb.17) bestätigt die Gültigkeit von Gleichung (23)

$p_{O_2}_0$	q_s gemessen	q_s berechnet
100	26.0	26.5
200	32.0	30.0
700	37.5	34.5

Tab.3 Scheinbare Aktivierungsenergien der Methanoloxydation an Silber in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

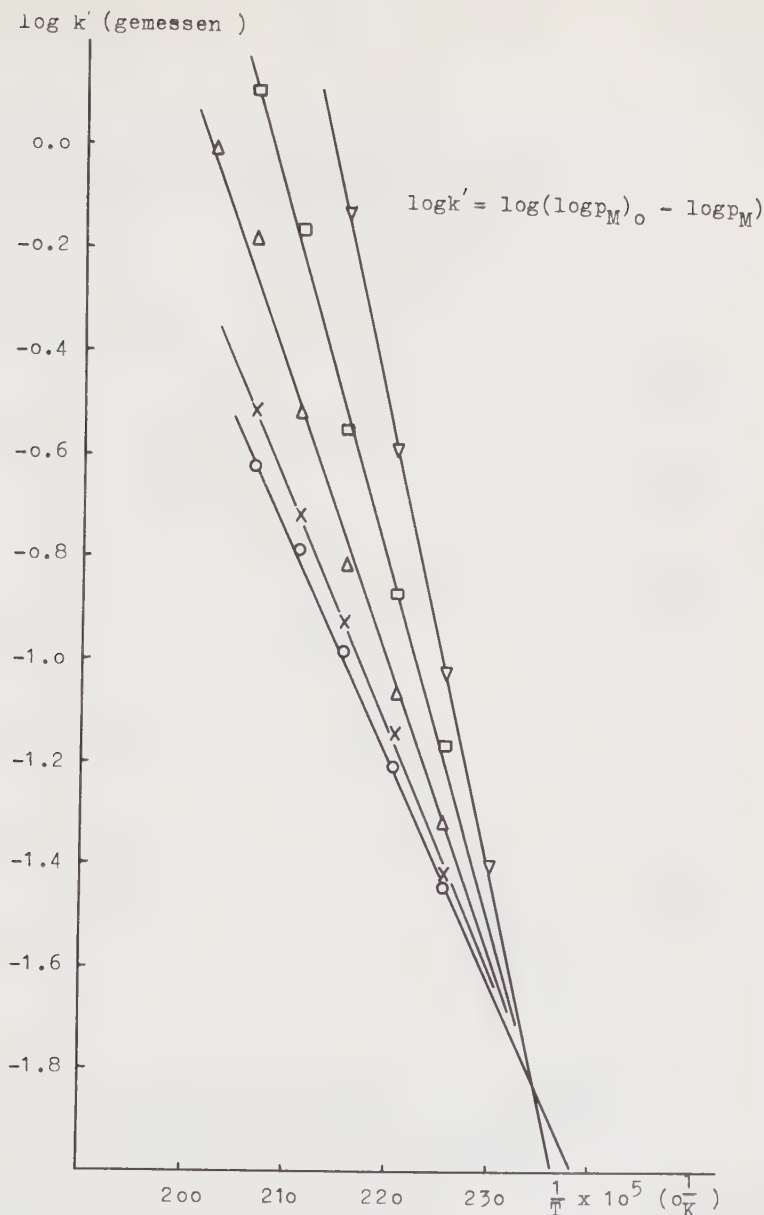


Abb. 15 Scheinbare Arrheniusgeraden der Methanoloxydation an Ag mit dem Sauerstoffanfangsdruck als Parameter.

○ : $p_{O_2)_0} = 53$; $q_s = 20$. × : $p_{O_2)_0} = 82$; $q_s = 21.5$
 Δ : $p_{O_2)_0} = 103$; $q_s = 26$. □ : $p_{O_2)_0} = 190$; $q_s = 32$
 ▽ : $p_{O_2)_0} = 680$; $q_s = 37.5$. p in Torr ; q in kcal/Mol

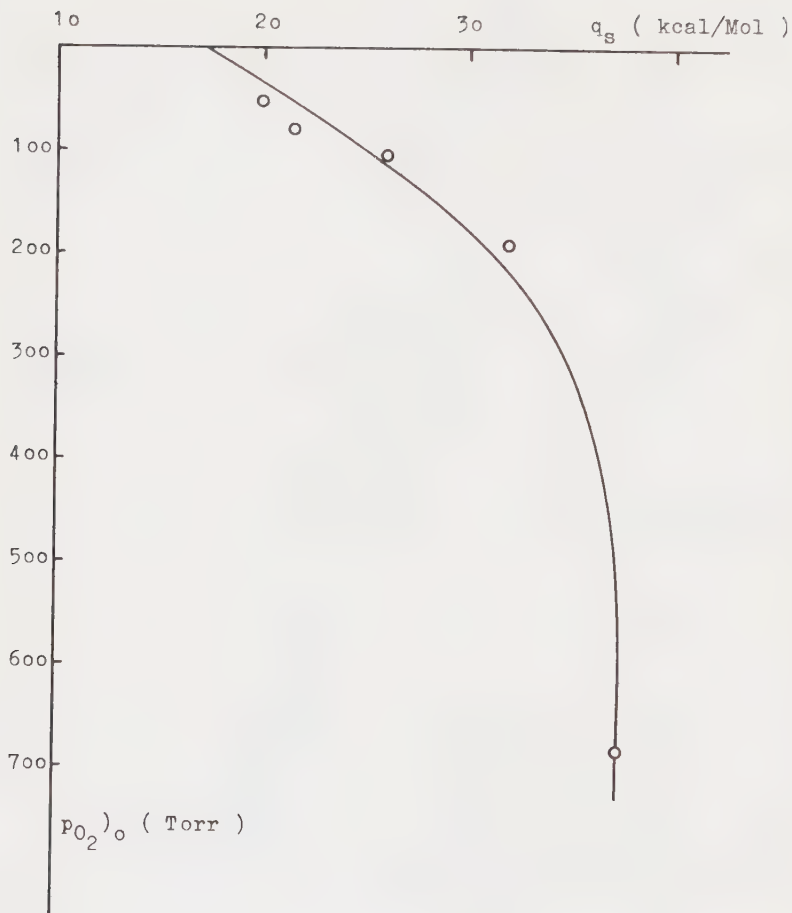


Abb.16 Scheinbare Aktivierungsenergie der Methanoloxydation an Silber in Abhängigkeit vom Sauerstoffanfangsdruck.

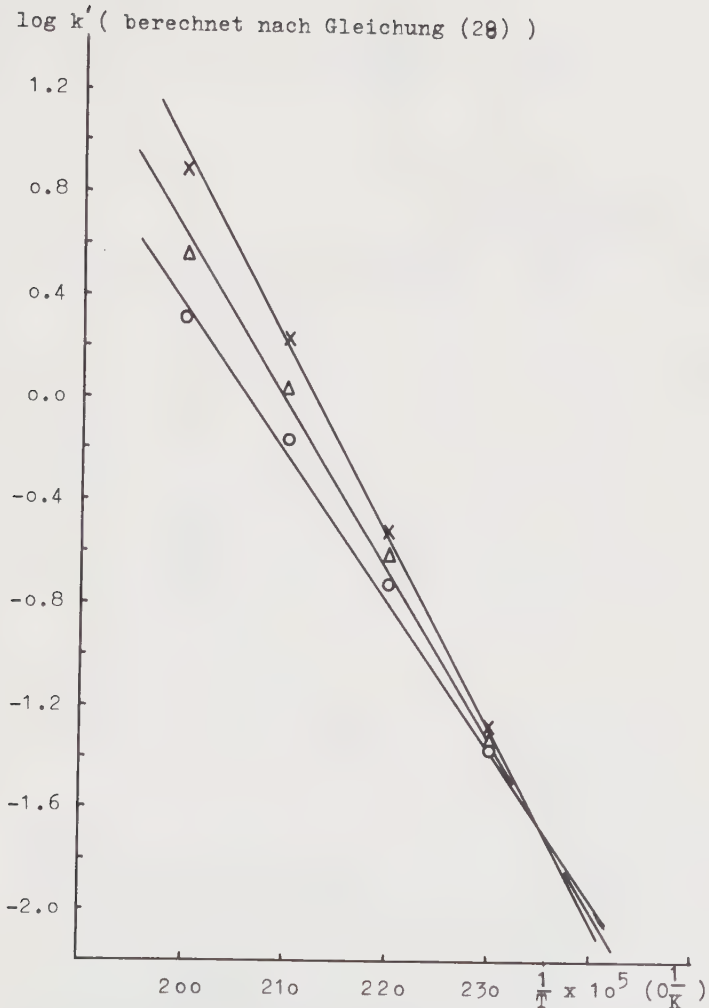


Abb.17 Scheinbare Arrheniusgeraden der Methanoloxydation an Ag mit dem Sauerstoffanfangsdruck als Parameter :
berechnet aus der rechten Seite von Gleichung (29).

○ : $p_{O_2} = 100 \text{ Torr}$; $q_s = 26.5 \text{ kcal/Mol}$

Δ : $p_{O_2} = 200 \text{ Torr}$; $q_s = 30.0 \text{ kcal/Mol}$

× : $p_{O_2} = 700 \text{ Torr}$; $q_s = 34.5 \text{ kcal/Mol}$

Abb.16 zeigt, daß wir uns unter den Versuchsbedingungen für den Vergleich der drei Katalysatoren (Sauerstoffstrom, $p_{O_2}=680$ Torr) im Sättigungsbereich der O_2 - Adsorption am Silber befinden. Es muß deshalb eine 0. Ordnung nach O_2 erwartet werden. Abb.13 bestätigt dies.

D.4. Aktivierungsenergien

D.4.1. Methanoloxydation

Für jeden der drei Katalysatoren gibt es einen Temperaturbereich, in dem die Methanoldampfoxydation nach 0. Ordnung für Sauerstoff und 1. Ordnung für Methanol abläuft. In Abb.18 sind die nach Gleichung (21) berechneten $\log k$ - Werte gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die daraus mit Gleichung (22) berechneten Aktivierungsenergien und die aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse berechneten k_0 - Werte sind in Tab.4 zusammengefaßt.

Bei der Methanoloxydation am Mischkatalysator liegt bei größeren Umsätzen eine Produkthemmung vor. Die nach Gleichung (18) berechneten $\log k$ - Werte gegen $1/T$ zeigt Abb.19 . Die scheinbare Aktivierungsenergie

$$q_s = q + \lambda' \quad (\lambda' = \text{Desorptionswärme des hemmenden Produktes})$$

ergibt sich daraus zu $q = 39$ kcal/Mol . Dies bedeutet daß die Desorptionswärme des hemmenden Produktes 14.5 kcal/Mol beträgt.

D.4.2. Methanolzerfall.

Die Aktivierungsenergie des Zerfalls wurde nur am Mischkatalysator gemessen, für das Zinkoxyd wird der von Steinbach ⁵⁾ angegebene Wert übernommen und am Silber findet in dem untersuchten Temperaturintervall keine Reaktion statt. Abb.20 zeigt die $\log k$ - Werte des Methanolzerfalls am Mischkatalysator nach 1.Ordnung berechnet gegen $1/T$ aufgetragen. Die daraus ermittelte Aktivierungsenergie im Vergleich zu der am ZnO zeigt Tabelle 5 .

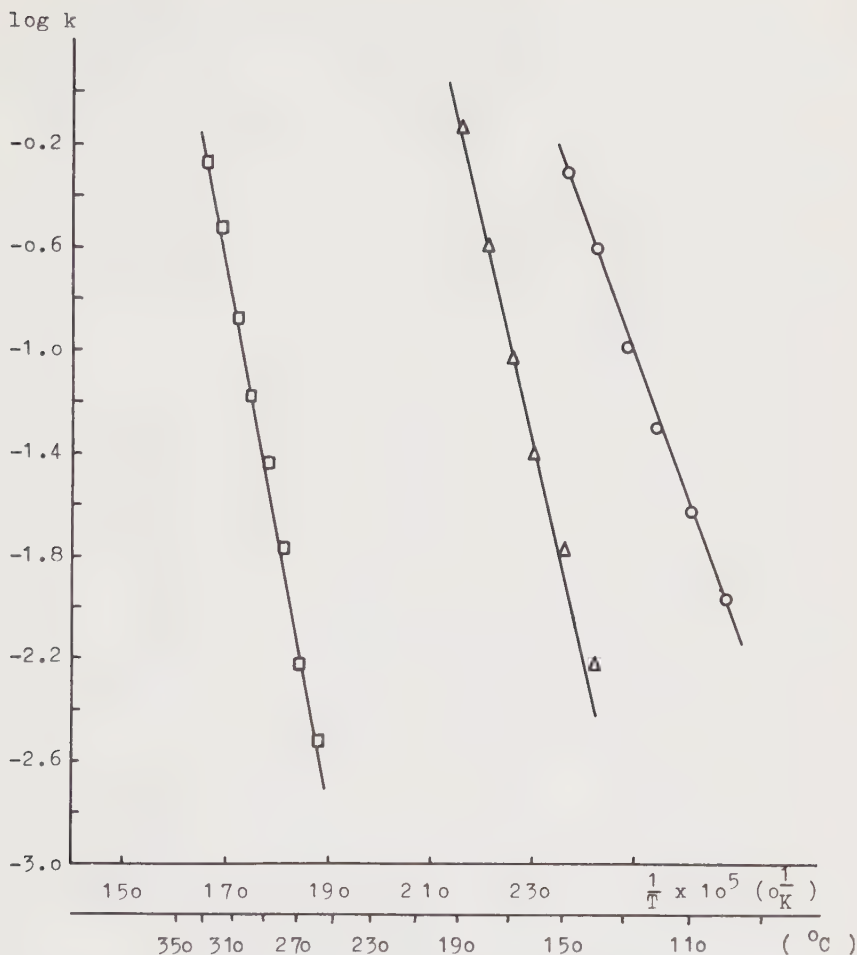


Abb.18 Arrheniusgeraden der Methanoloxydation

(1.Ordnung nach Methanol) $\log k = \log (\log p_M)_0 - \log p_M$

- : an (AgxZnO) $q = 24.5 \text{ (kcal/Mol)}$; $k_0 = 1.3 \times 10^{12} \text{ (1/sec)}$
- Δ : an Ag $q = 37.5 \text{ (kcal/Mol)}$; $k_0 = 4.1 \times 10^{17} \text{ (1/sec)}$
- : an ZnO $q = 47.0 \text{ (kcal/Mol)}$; $k_0 = 2.3 \times 10^{16} \text{ (1/sec)}$

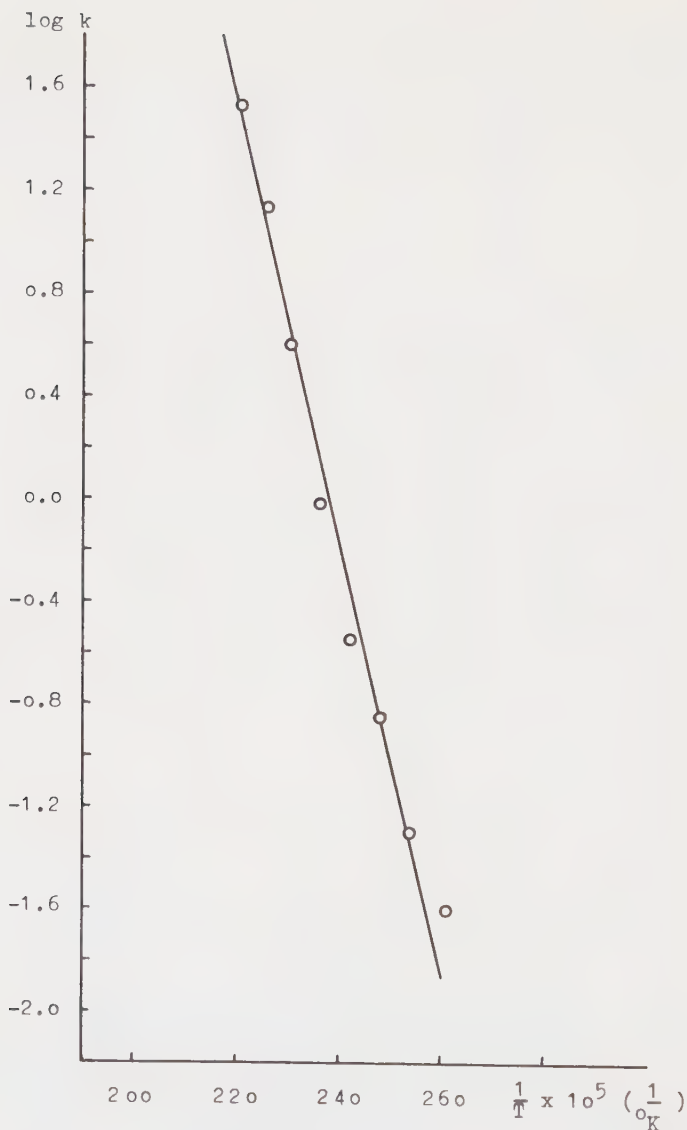


Abb.19 Arrheniusgerade der Methanoloxydation am Mischkatalysator (AgxZnO), mit Produkthemmung.

$$\log k = \log \left(87,4 \left(\log p_M \right)_0 - \log p_M \right) - \left(p_M \right)_0 - p_M \right).$$

$$q_s = 39 \text{ kcal/Mol}$$

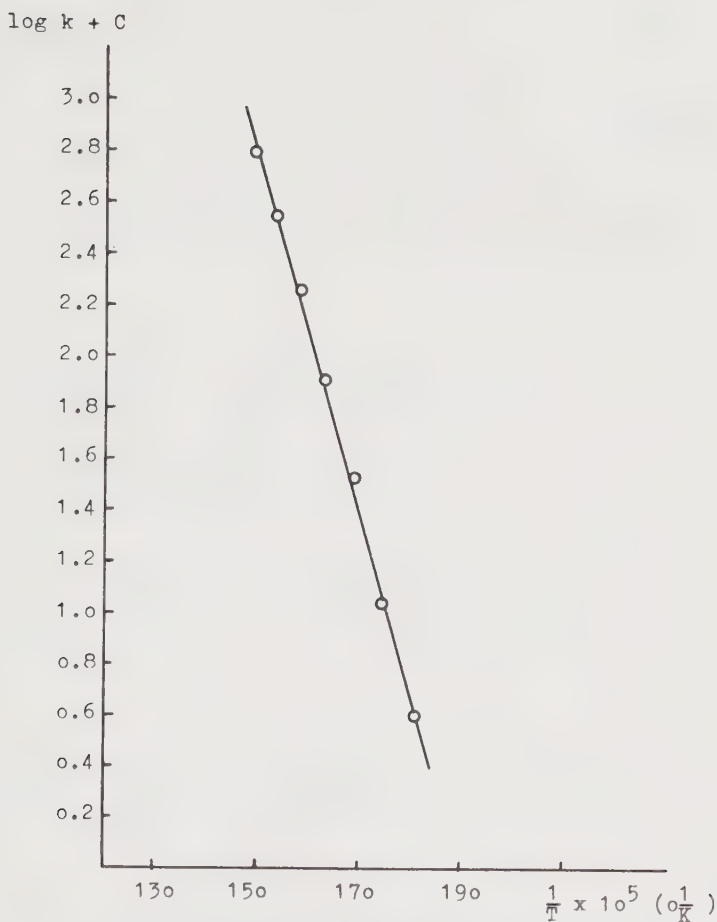


Abb.2o Arrheniusgerade des Methanolzerfalls
am Mischkatalysator (1g Ag x 1g ZnO)

	ZnO	AgxZnO	Ag	Dimension
Aktivierungs- energie	47.0	24.5	37.5	kcal/Mol
Häufigkeits- faktor	$2,3 \times 10^{16}$	$1,3 \times 10^{12}$	$4,0 \times 10^{17}$	1/sec

Tab.4 Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren
der Methanoloxydation.

	ZnO	AgxZnO	Ag	Dimension
Aktivierungs- energie	41.0	32.0	keine Reaktion	kcal/Mol

Tab.5 Aktivierungsenergien des Methanolzerfalls.

E. Deutung und Diskussion

Zur Deutung der Befunde bieten sich zwei bewährte Theorien an. Die Randschichttheorie aus der Halbleiterphysik ⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ mit der insbesondere die energetischen Verhältnisse erklärt werden können und die Bindungstheorie nach PAULING, mit der man die kinetischen Befunde besser verstehen kann. Beide müssen als äquivalente Beschreibungen desselben Sachverhalts ineinander übersetzbar sein.

E.1. Das Bändermodell

Für das Verhalten der Elektronen im Festkörper ist deren elektrochemisches Potential, repräsentiert durch das Fermi-niveau, maßgebend, das bei Silber in der Mitte des Leitungsbandes der 5s-Elektronen, beim Zinkoxid zwischen Leitungsband und Valenzband in der verbotenen Zone liegt ¹⁰⁾.

Bringt man Halbleiter und Metall miteinander in Kontakt, so fließen so lange Elektronen von einem Partner zum anderen bis die Fermi-niveaus auf gleicher Höhe liegen. Ein qualitatives Maß für die relative Lage dieser Fermi-niveaus im getrennten Zustand sind die Elektronenaustrittsarbeiten Ψ_i ins Vakuum. Ist nun

$$\Psi_{\text{Metall}} < \Psi_{\text{Halbleiter}}$$

so fließen die Elektronen vom Metall in den Halbleiter und bilden dort eine Anreicherungsrandschicht aus, wie sie in Abb.21 dargestellt ist. Ist andererseits

$$\Psi_{\text{Metall}} > \Psi_{\text{Halbleiter}}$$

so fließen Elektronen vom Halbleiter ins Metall und es bildet sich im Halbleiter eine Verarmungsrandschicht aus, wie sie in Abb.22 dargestellt ist. (Im Metall bilden sich jeweils die entgegengesetzten Raumladungszonenaus. Sie sind in den Abbildungen nicht eingezeichnet, weil sie um Größenordnungen kleiner als im Halbleiter sind).

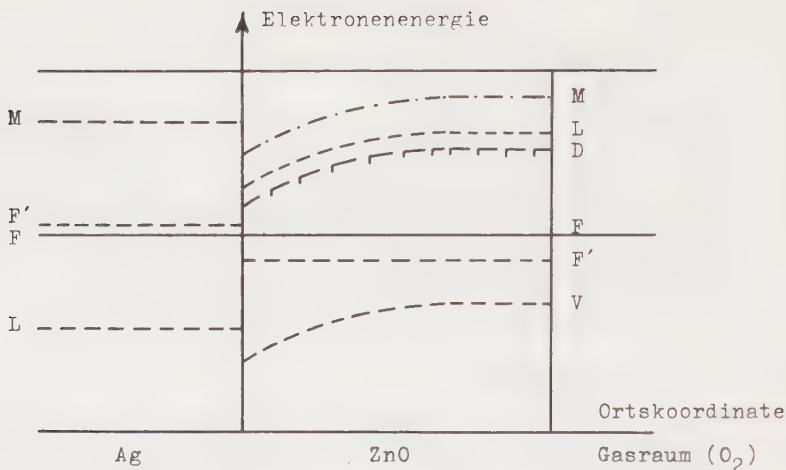


Abb.21 Bandverbiegung in der Randschicht Ag-ZnO
in O_2 -Atmosphäre, d.h. $\Psi_{\text{Metall}} < \Psi_{\text{Halbleiter}}$

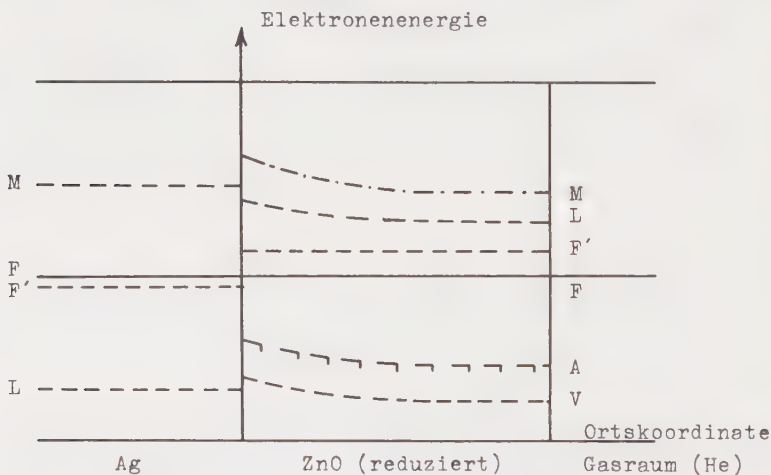


Abb.22 Bandverbiegung der Randschicht Ag-ZnO in He-
Atmosphäre, d.h. $\Psi_{\text{Metall}} > \Psi_{\text{Halbleiter}}$

M: Makropotential

L: Leitbandunterkante

F: gemeinsames Fermi-niveau

F': Fermi-niveau vor dem Kontakt

D: Donatorterme

A: Akzeptortерme

V: Valenzbandoberkante

Eine von STEINBACH ¹¹⁾ gegebene Zusammenfassung der Literaturwerte für die Elektronenaustrittsarbeiten von Ag, Zn und ZnO zeigt Abb.23 . Die große Streuung dieser Werte nach Autor und Meßmethode macht eine Entscheidung, ob Silber oder Zinkoxyd die größere Austrittsarbeit besitzt, etwas problematisch. So folgt z.B. aus den Angaben JOFFES ¹²⁾ über das Kontaktpotential des ZnO gegenüber Au (-0.17) auch bei Berücksichtigung der Differenz der Austrittsarbeiten von Au (4.76 eV) und Ag (4.73 eV) eine um 0.14 eV kleinere Austrittsarbeit des ZnO als des Ag. Ähnliches folgt aus den Angaben von KLEIN und LANGE ¹³⁾ über die Austrittsarbeiten von ZnO (4.22 eV) und Ag (4.44 eV). Diese Werte sind nun allerdings Messungen an sorgfältig entgasten und gereinigten Oberflächen, unter Bedingungen also, wie sie in der Katalyse bestimmt nicht vorliegen. Insbesondere sind bei der Methanoldampf oxydation die Oberflächen mit Sauerstoff bedeckt. So finden WILESSON und TEREININ ¹⁴⁾, daß eine mit Sauerstoff bedeckte ZnO - Oberfläche gegenüber einer sorgfältig entgasten eine um etwa 1 eV größere Austrittsarbeit besitzt. In die gleiche Richtung weisen Leitfähigkeitsmessungen an ZnO in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck von BEVAN und ANDERSON ¹⁵⁾; diese ergaben eine um einige Zehnerpotenzen kleinere Leitfähigkeit des ZnO in Sauerstoffatmosphäre (500 Torr) gegenüber der im Vakuum. Aus den von SUHRMANN und Mitarbeitern gemessenen und zusammengestellten Werten für die Austrittsarbeit des Ag (4.38 eV) ¹⁶⁾¹⁷⁾ und des Au (4.83 eV) ¹⁸⁾ muß sogar ohne Berücksichtigung adsorbierten Sauerstoffs eine um 0.28 eV kleinere Austrittsarbeit des Ag als des ZnO gefolgert werden. GORGORAKI und Mitarbeiter ^{23) - 25)} haben die Austrittsarbeit am ZnO direkt gemessen. Im Vakuum von 10^{-4} Torr ist der Wert 3.9 eV, in Gegenwart von 40 Torr Sauerstoff ist er 5.3 eV . Für den Fall der Methanoloxydation am Mischkatalysator (Sauerstoffpartialdruck = 680 Torr) sind die Verhältnisse also klar : Die Austrittsarbeit des ZnO ist wesentlich größer als die des Ag. Am Silber-Zinkoxyd-Kontakt bildet sich im ZnO eine Anreicherungsrandschicht aus, wie sie Abb.21 zeigt.

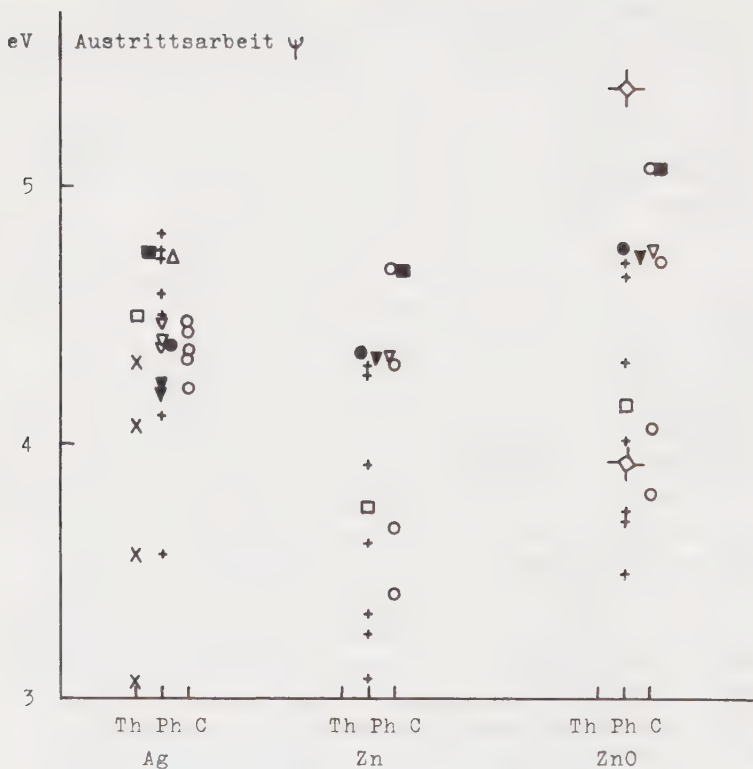


Abb.23 Zusammenstellung der Austrittsarbeiten
nach STEINBACH ¹¹⁾

Th:Glühelektrisch, Ph:Photoelektrisch, C:Kontaktmethode

x+o Handbook ¹⁹⁾, □ Landolt-Börnstein ²⁰⁾, ■ Hirschberg
und Lange ²¹⁾, △ Joffe ²²⁾, ● Suhrmann ¹⁶⁾,

▽ geordnete Filme, ▼ ungeordnete Filme Suhrmann ¹⁷⁾

⬠ direkte Meßwerte für ZnO, Gorgoraki und Mitarb. ²³⁾⁻²⁵⁾

Die übrigen Werte für ZnO sind aus Vergleichsmessungen
und den Werten für Zn erschlossen (siehe Text)

Beim Methanoldampfzerfall allerdings findet die Reaktion in Heliumatmosphäre statt, außerdem wird durch die reduzierende Wirkung des Methanols das ZnO besonders sauerstoffarm. Es kann in diesem Falle also durchaus ein ZnO vorliegen, dessen Austrittsarbeit kleiner als die des Silbers ist. Hier würde sich jetzt eine Verarmungsrandschicht im ZnO ausbilden, wie sie in Abb.22 dargestellt ist. Die gemessene Erniedrigung der Aktivierungsenergie des Zerfalls am Ag-ZnO-Mischkatalysator würde sich gut damit erklären lassen. Allerdings würde auch eine Anreicherungsrandschicht keinen Widerspruch zu einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie ergeben. Hierauf wird in dem Kapitel über den Methanolzerfall (Kap. E.3.) noch näher eingegangen.

Einen wichtigen Beitrag zu der Frage, ob sich unter den Versuchsbedingungen des Zerfalls eine Verarmungs- oder Anreicherungsrandschicht ausbildet, liefern die Untersuchungen der Leitfähigkeit einer Ag-ZnO-Pulvermischung von KRITIKOS ²⁶⁾. Er fand an den Mischproben in Stickstoffatmosphäre eine größere Leitfähigkeit und eine kleinere Aktivierungsenergie als an reinem Zinkoxyd (Tab.6). Dieses Ergebnis läßt sich nur mit einer Anreicherungsrandschicht erklären. Trotzdem muß nochmals darauf hingewiesen werden, daß in unserem Falle ein besonders sauerstoffarmes ZnO vorliegt ; die Ausbildung einer Verarmungsrandschicht am ZnO - Ag - Kontakt kann also nicht ausgeschlossen werden.

	Akt.Energie in eV	Leitfähigkeit $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
100 % ZnO	0,794	$4,50 \times 10^{-9}$
75,4% ZnO + 24,6% Ag	0,718	$1,38 \times 10^{-8}$

Tab.6 Leitfähigkeit und ihre Aktivierungsenergie von ZnO und (ZnO x Ag) nach KRITIKOS ²⁶⁾ bei einer Temperatur von 400 °K .

Zinkoxid ist nicht stöchiometrisch, sondern enthält einen Überschuß an Zink, das als Zn^0 oder Zn^+ auf Zwischengitterplätzen eingebaut ist ²⁷⁾. In Abb.21 werden diese Zn^0 -Atome und Zn^+ -Ionen durch die eingezeichneten Donatorterme repräsentiert.

Im Falle der Ausbildung einer Verarmungsrandzone wandern Elektronen vom Zinkoxid ins Silber. Dies ist so zu verstehen, daß die überschüssigen Zn^0 -Atome und Zn^+ -Ionen ihre Elektronen abgeben. Es bilden sich Zn^+ -Ionen und Zn^{2+} -Ionen auf den Zwischengitterplätzen. Diese dissoziierten Donatoren können nun wieder Elektronen aufnehmen, ähnlich wie Akzeptoren.

Der verwendete Mischkatalysator $\text{ZnO} \times \text{Ag}$ bestand, wie oben beschrieben, aus einer Mischung von ZnO -Pulver und Ag -Pulver. Durch das Pressen ist sicher zwischen Ag - und ZnO -Körnern an einigen Stellen ein enger Kontakt geschaffen worden und sicher sind nicht alle Kontakte durch das anschließende Zerreiben wieder getrennt worden. Die Oberflächenverformungen die durch das Pressen entstehen, dürfen wohl für die Einzelkatalysatoren (Ag , ZnO) und den Mischkatalysator ($\text{Ag} \times \text{ZnO}$) auf Grund der gleichen Vorbehandlung als ähnlich vorausgesetzt werden.

Die Korngröße der verwendeten Pulver betrug nach Firmangaben bzw. Messungen von KRITIKOS ²⁶⁾ 3 bis 6×10^{-3} cm. Die Ausdehnung der Randschicht im ZnO hat dieselbe Größenordnung, bis zu 10^{-3} cm ²⁹⁾³⁰⁾. Es gibt also sicher Oberflächen an den ZnO -Körnern, in denen die Randschicht wirksam wird.

Die Randschicht im Silber dagegen ist um einige Größenordnungen kleiner als die im ZnO , da die Ladungsträgerkonzentration im Metall um einige Zehnerpotenzen größer ist als im Halbleiter. Dies legt nahe, daß die Veränderung der elektronischen Verhältnisse an der Oberfläche der Silberkörner am ZnO - Ag -Kontakt vernachlässigt werden kann, d.h. im Mischkatalysator sind die Silberkörner unverändert, während die Elektronendichte in den ZnO -Körnern verändert wird.

Elektronen eines O^{2-} -Orbitals werden mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, die wenig unter 50 % liegt, auch dort angetroffen. Die Orbitale der überschüssigen Zn^0 -Atome sind gefüllt, ihre Elektronen können in leere Orbitale des Zn^{2+} wandern und so die elektrische Leitfähigkeit bewirken. Der Einfachheit halber seien im folgenden Zn^{2+} und O^{2-} immer paarweise gezeichnet; an der Oberfläche des Zinkoxids wechseln O^{2-} und Zn^{2+} ab.

Sauerstoff wird leicht adsorbiert, es liegt vollständige Bedeckung vor (0.Ordnung nach Sauerstoff):



(Struktur des O_2 nach PAULING ³⁴⁾)

Auf diese Weise wird die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit in den Zinkorbitalen kleiner, die elektrische Leitfähigkeit muß sinken. Dies wurde in zahlreichen Arbeiten festgestellt ¹⁵⁾³⁵⁾³⁶⁾.

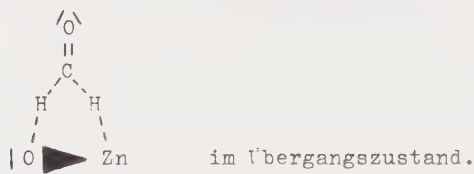
Wird nun das ZnO mit Ag in Kontakt gebracht (in Sauerstoffatmosphäre) so fließen Elektronen vom Silber ins Zinkoxid. Die leeren Zn^{2+} -Orbitale werden aufgefüllt, Sauerstoff desorbiert zum Teil und die Leitfähigkeit wächst ²⁶⁾. Für die Zustandsbeschreibung nach Gleichung (33) bedeutet das, daß sich das Schwergewicht nach der anti-bindenden Struktur III verschiebt, dies soll im folgenden durch die Darstellung



beschrieben werden.

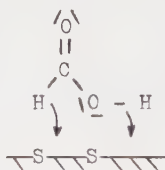
Nach dem in Kapitel E.1. Gesagten besteht nun unter den reduzierenden Versuchsbedingungen des Methanolzerfalls die Möglichkeit, daß am ZnO - Ag -Kontakt Elektronen vom ZnO ins Ag abwandern. Dies würde bedeuten, daß die im sauerstoffarmen ZnO angereicherten Zn^0 -Atome bzw. Zn^+ -Ionen Elektronen abgeben. Die im ZnO zurückbleibenden Zn^{2+} -Ionen verhalten sich nun wie "Akzeptoren"; Der Zustand dieses ZnO

ähnlicher Mechanismus nach einer α - Eliminierung denkbar, mit



Einen Mechanismus wie (39) bei der Alkoholdehydrierung nehmen auch EUCKEN ³⁸⁾³⁹⁾ und WICKE ⁴⁰⁾ aus räumlichen Überlegungen und Versuchen an verschiedenen Oxyden wechseln-der Elektronegativitätsdifferenz an.

Für die Dehydratisierung von Menthol und Neomenthol finden PINES und PILLAI ⁴¹⁾ allerdings bevorzugt eine trans-Eliminierung. Ebenfalls nach einer trans-Eliminierung verläuft die HCl-Abspaltung aus Menthyl- und Neomenthylchlorid ⁴²⁾. Es besteht also die Möglichkeit, daß dieses Prinzip auch für die Dehydrierung einfacher Alkohole gültig ist, wie es auch von PFAHLER ⁴³⁾ für die Ameisensäuredehydrierung an Silber auf SiC formuliert wurde :



(S = Atom der Katalysatoroberfläche)

Eine Betrachtung der Atomabstände im Methanolmolekül und im Zinkoxid (Abb.25) ¹⁾⁵⁾ zeigt andererseits, daß eine cis-Eliminierung wie in (39) leicht möglich ist.

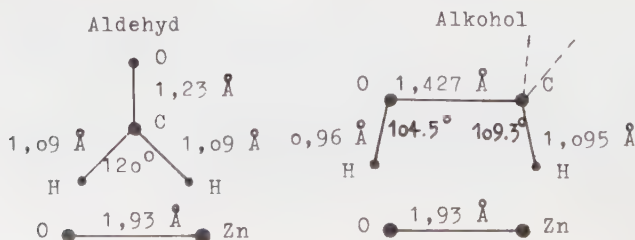
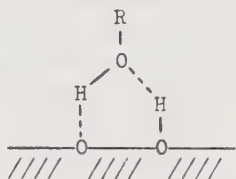


Abb.25 Atomabstände

Die Adsorption von Alkoholen an Al_2O_3 wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie von KNÖZINGER und Mitarbeitern ⁴⁴⁾ untersucht. Sie erklärten ihre Befunde mit der Ausbildung je einer aktiven und einer passiven Wasserstoffbrücke zwischen Alkoholmolekülen und einem Sauerstoffion bzw. einer Hydroxygruppe der Oberfläche:



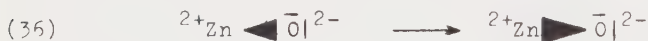
Wie nun aber die atomaren Vorgänge bei der Methanoladsorption am ZnO im einzelnen verlaufen, ist für die späteren Betrachtungen von geringer Bedeutung ; wichtig ist nur, daß das Methanolkölekül über Wasserstoffbrücken am ZnO adsorbiert ist. Die Existenz solcher Brücken an mit Wasserstoff beladenem ZnO (und zwar am O- wie am Zn - Atom) haben EISCHENS und PLISKIN ⁴⁵⁾ IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Im folgenden wird die diese Verhältnisse repräsentativ beschreibende Formulierung (39) verwendet, ohne den Anspruch zu erheben, daß sie die wirklichen Vorgänge beschreibt.

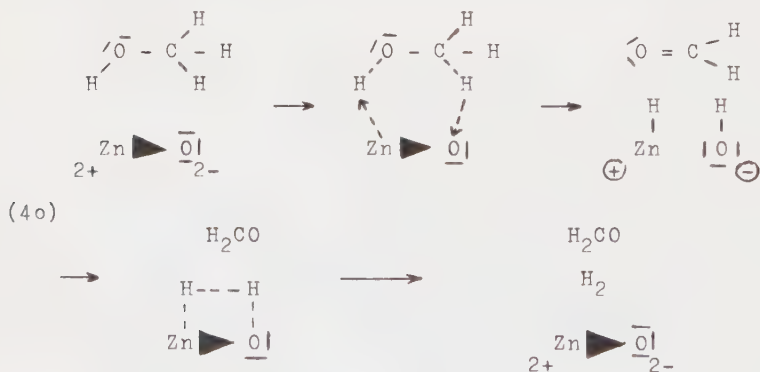
Nach diesem Mechanismus muß der Methanolzerfall durch Li-Dotierung oder die Ausbildung einer Verarmungsrandschicht (siehe Kap. E.1. und E.2.) erleichtert werden, da die Gegenwart von Akzeptoren oder in der Bindungssprache ausgedrückt, die Verschiebung des Schwergewichts in Gleichung (33) noch stärker nach Struktur I, die Knüpfung der Bindungsbeziehungen nach (39) erleichtert.

Umgekehrt sollte Ga-Dotierung, Bestrahlung mit Licht oder die Ausbildung einer Anreicherungsrandschicht den Zerfall erschweren. Untersuchungen von MENOLD ⁴⁶⁾ aber ergaben, daß Li-Dotierung zwar wie erwartet die Aktivierungsenergie stark vermindert (von 44 auf 24,5 kcal/Mol) Ga-Dotierung aber ebenfalls eine, wenn auch geringere

Verminderung statt einer Erhöhung bewirkt (von 44 auf 41 kcal/Mol). Ebenso fand STEINBACH ⁵⁾ eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie (von 41 auf 35 kcal/Mol) an mit UV-Licht bestrahltem Zinkoxid. Die eigenen Messungen des Zerfalls am ZnO-Ag-Mischkatalysator ergaben auch eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie auf 32 kcal/Mol. Alle drei Veränderungen des ZnO (es sei jetzt die Ausbildung einer Anreicherungsrandschicht am ZnO-Ag-Kontakt vorausgesetzt) bewirken eine Erhöhung der Elektronenkonzentration im ZnO (jede auf ihre spezifische Weise). In der Zustandsbeschreibung des ZnO nach Gleichung (33) bedeutet das, daß sich das Schwergewicht nach der anti-bindenden Struktur III verschiebt :



Die Erniedrigungen der Aktivierungsenergien und insbesondere das Auftreten eines Maximums am unveränderten ZnO bei Ga - und Li - Dotierung ⁴⁶⁾ können nur durch die Annahme eines zweiten Mechanismus erklärt werden. ⁵⁾ :

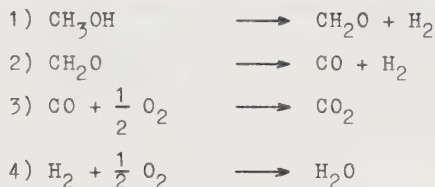


Es wird jetzt also angenommen, daß sich die kationische H-Brücke zwischen O und Zn ausbildet und die anionische zwischen dem O des ZnO und C . Für den anschließenden Formaldehydzerfall ergibt sich der bereits formulierte Übergangszustand. Auch hier ist der Brückencharakter vertauscht.

E.4. Methanoloxydation an ZnO und ZnO x Ag .

Ein Vergleich der Reaktionsprodukte des Zerfalls und der Oxydation sowie die Übereinstimmung der Aktivierungsenergien (in beiden Fällen 41 kcal/Mol ⁵⁾) legt die Vermutung nahe, daß die Oxydation am ZnO ein Zerfall des Methanols und eine anschließende Oxydation der Zerfallsprodukte ist ⁵⁾ (im Gegensatz zur Oxydation am AgxZnO siehe Seite 57).

An der ZnO-Oberfläche laufen folgende Reaktionen ab :



(Produkte wie CH_2O , HCOOH , CH_3OOCH , die beiden letzten waren chromatographisch nicht zu trennen, traten nur in Spuren auf (< 1 Torr). Deshalb sollen Nebenreaktionen mit diesen Produkten nicht weiter verfolgt werden.)

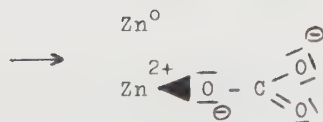
Die Reaktion 4) findet am ZnO in dem beobachteten Temperaturintervall nicht statt ; erst ab 400 °C wird die Bildung von Wasser merklich.

Die Reaktionen 1) und 2) wurden bereits im letzten Kapitel ausführlich besprochen.

Für die Reaktion 3) kann folgender Mechanismus angenommen werden ⁵⁾:



(42)



(Struktur des CO nach PAULING ⁴⁷⁾)

Gleichung (42) drückt folgendes aus : Die durch die Verschiebung zum leeren Zn^{2+} -Orbital etwas elektronenverarmten O^{2-} -Orbitale begünstigen den Angriff der CO -Molekel. CO_2 bleibt als CO_3^{2-} adsorbiert, außerdem ist ein Zn^0 entstanden, das nach Gleichung (35) sofort wieder reagiert.

Das CO_3^{2-} bleibt also gemäß der fortschreitenden Reaktion und dem wachsenden Partialdruck von CO_2 sitzen. Es hemmt die Reaktion, da dadurch die Zahl der O^{2-} -Plätze zur Knüpfung der H-Bindung nach Gleichung (39) abnimmt. Bezeichnet σ die Zahl der besetzten Plätze an der Oberfläche, so folgt aus der LANGMUIR-Isotherme

$$a p_{\text{CO}_2} (1 - \sigma) = \sigma ;$$

und für den Fall starker Besetzung ($\sigma \rightarrow 1$)

$$1 - \sigma = \frac{1}{a p_{\text{CO}_2}} ;$$

für die noch freie Oberfläche ; diese ist natürlich nach wie vor mit Sauerstoff gesättigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird also dem CO_2 -Druck umgekehrt proportional und man erhält für die CO -Oxydation das kinetische Gesetz :

$$\frac{dp_{\text{CO}}}{dt} = k \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} ;$$

Am Mischkatalysator ($\text{Ag} \times \text{ZnO}$) läuft die Oxydation leichter ab, die Aktivierungsenergie wird herabgesetzt (von 47 auf 24,5 kcal/Mol), die Reaktion beginnt bei einer niedrigeren Temperatur und die Zerfallsprodukte H_2 und CO treten nicht mehr auf sondern nur noch ihre Oxide H_2O und CO_2 (Tab.2 und Tab.4).

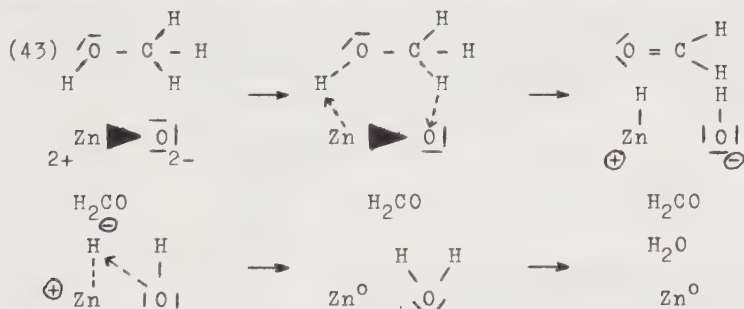
Dies läßt sich nach einem modifizierten Mechanismus nach Gleichung (40) verstehen. Während unter den Bedingungen des Zerfalls die Auffüllung der Zn^{2+} -Orbitale am ZnO-Ag -Kontakt dazu führt, daß Sauerstoff desorbiert und eine

Anreicherung von Zn^{O} -Atomen bzw. Zn^+ -Ionen in der ZnO -Oberfläche entsteht, was pauschal durch Gleichung (36) beschrieben wurde, liegt der Fall unter den Bedingungen der Oxydation etwas anders. In Sauerstoffatmosphäre reagieren die Zn^{O} -Atome nach Gleichung (35) zu ZnO . Der ZnO -Ag-Kontakt bewirkt nach wie vor eine Auffüllung der Zn^{2+} -Orbitale; dies bedeutet eine Verschiebung des Schwergewichts in Gleichung (33) nach der antibindenden Struktur III. Diese Verhältnisse lassen sich wieder durch Gleichung (36) beschreiben; diesmal bezeichnet



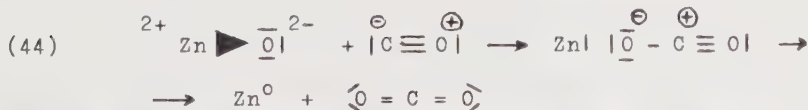
aber den Zustand der einzelnen ZnO -Oberflächengruppen und bedeutet also, daß die Bindung des Sauerstoffs an das Zn gelockert ist.

Die Methanoloxydation läßt sich dann wie folgt beschreiben:



Entsprechendes gilt für die Oxydation des Aldehyds.

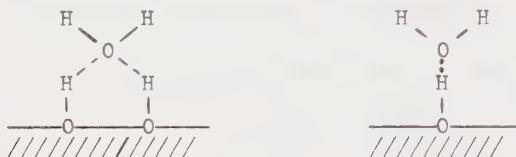
Ebenso modifiziert sich die Oxydation des CO ⁽²⁸⁾:



Die Zn^{O} -Atome reagieren sofort nach Gleichung (35) zu ZnO .

Die CO_2 -Hemmung verschwindet, wegen des Fehlens von CO_3^{2-} . STEINBACHs Untersuchungen der Methanoloxydation an UV-bestrahltem ZnO ⁽⁵⁾ und die der CO-Oxydation an UV-bestrahltem ZnO ⁽⁵⁾ und an ZnO auf Ag-Träger ⁽²⁸⁾ bestätigen dies.

Die am Mischkatalysator beobachtete Hemmung der Methanol-
oxydation kann demnach nur eine Hemmung durch H_2O sein,
wie sie auch MÜLLER ⁴⁸⁾ beim Zerfall des Isopropanols am
 ZnO beobachtete. Eine Wasserhemmung stellten auch
KNÖZINGER und RESS ⁴⁹⁾ bei der Dehydratisierung von
Alkoholen an Aluminiumoxyd fest, wobei sie aus IR-Spektren
auf folgende mögliche Strukturen schlossen :



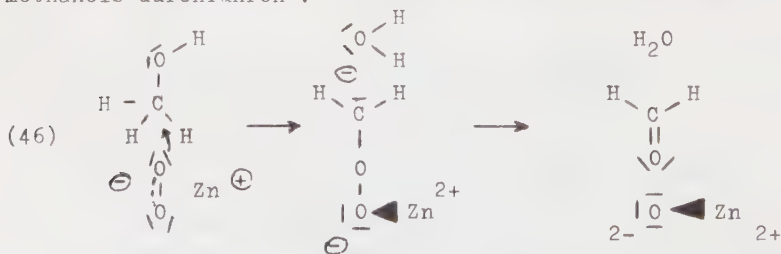
Sie nehmen an, daß Wasser über passive Wasserstoffbrücken
an OH - Gruppen der Oberfläche (wie sie auch am ZnO vor-
liegen ⁴⁵⁾) adsorbiert ist.

Eine Modifikation des ersten Reaktionsschrittes
ergibt sich aus der Möglichkeit der Bildung eines Hyper-
oxidions am ZnO (d.h. Adsorption des Sauerstoffs als
 $O_2^{-50})$:



(Struktur nach PAULING ²⁹⁾)

Dieses Teilchen kann nun folgende Substitution am C des
Methanols durchführen :

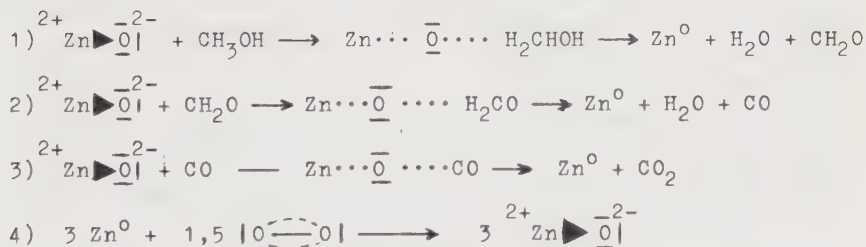


Die gegebenen Mechanismen sind allerdings nur als Vor-
schläge zu betrachten und können keineswegs als bewiesen

gelten. In Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen sie aber folgendes : Die Methanoloxydation am Ag - ZnO - Kontakt kann nicht mehr als Zerfall und anschließende Oxydation der Produkte betrachtet werden (siehe aber S.53) So entsteht z.B. im ersten Reaktionsschritt Formaldehyd und Wasser (43) (46) ; wäre nämlich der erste Reaktionsschritt der gleiche wie beim Zerfall und entstünde das Wasser erst durch Desorption des H_2 und dessen Oxydation nach erneutem Aufprall auf ZnO oder Ag , so müßte die Aktivierungsenergie der Oxydation der des Zerfalls gleich sein (wie es am ZnO der Fall ist: siehe S.53) da sich der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt dann nicht von dem des Zerfalls unterscheiden würde.

Bei den Untersuchungen der CO-Oxydation an UV-bestrahltem ZnO fand STEINBACH ⁵⁾ einen Reaktionsbeginn bei ca. 50 °C , während die Reaktion am Silber erst bei wesentlich höheren Temperaturen (> 200 °C) beginnt ¹¹⁾. Die Oxydation des entstehenden CO kann deshalb ebenfalls nur am ZnO stattfinden dessen Elektronendichte durch den Silberkontakt erhöht wurde.

Damit bietet sich folgendes Reaktionsschema an :



Sämtliche Reaktionen laufen demnach über einen Übergangszustand ab :



A_1 = Adsorbat (CH_3OH , CH_2O , CO).

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt muß die Lösung der Zn - O - Bindung angesehen werden.

E.5. Beziehung zwischen Bändermodell und Bindungstheorie.

Für die Methanoldampoxydation am ZnO-Ag-Kontakt ist die Lösung der Zn - O - Bindung geschwindigkeitsbestimmend. Die Auflösung dieser Bindung bedeutet, in der Sprache des Bändermodells ausgedrückt, die Promotion von Elektronen in das Leitband des Halbleiters. Die Aktivierungsenergie dieses Schrittes wird durch die Lage des Fermipotentials im n-Halbleiter relativ zur unteren Kante des Leitungsbandes kontrolliert, nach der Gleichung für die Elektronendichte :

$$(47) \quad n_e = N_C e^{-(E_C - E_F)/kT} ;$$

E_F = Fermienergie , E_C = Energie der Unterkante des Leitbandes.

An der Randschicht des ZnO - Ag - Kontaktes wird $E_C - E_F$ verringert (Abb.21), die Elektronendichte vergrößert, d.h. die Promotion von Elektronen in das Leitband wird erleichtert und damit verbunden die Lösung der Zn - O - Bindung. Für die Methanoloxydation bedeutet das in Übereinstimmung mit den Experimenten eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie und eine verstärkte oxydative Wirkung. ($\longrightarrow$ H₂O und CO₂).

Zahlreiche Untersuchungen entsprechender Reaktionen an dotierten Halbleitern und Halbleitern auf Metallträgern von SCHWAB und Mitarbeitern 51) - 54) bestätigen den unmittelbaren Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie der Reaktion und der relativen Lage der Fermienergie im Halbleiter zu den Bandkanten.

Neuere Untersuchungen der CO-Oxydation an verschiedenen Halbleitern (ZnO, n-Leiter ; NiO und Co₃O₄, p-Leiter) auf Metallträger (Ag, Au, Pd und Pt) im Dunkeln und in UV-Licht von STEINBACH 11)28)31)55)57) ergaben eine lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Reaktion von der Lage

des Fermipotentials im Halbleiter, die sich durch die empirischen Beziehungen

$$\begin{aligned} q &= a_p (E_F - E_V) + A \quad \text{im p-Leiter} : \\ (48) \quad q &= a_n (E_C - E_F) + A \quad \text{im n-Leiter} ; \end{aligned}$$

wiedergeben lassen.

E_F = Energie des Ferminiveaus, E_C = Energieunterkante des Leitungsbandes, E_V = Energieoberkante des Valenzbandes.

Unsere Ergebnisse erfüllen qualitativ ebenfalls diese Beziehungen : Die Verkleinerung von $(E_C - E_F)$ bedingt durch den ZnO - Ag - Kontakt (Abb.21) bewirkt eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie. Allerdings kann die quantitative Gültigkeit von Gleichung (48) wohl nicht erwartet werden.

E.6. Methanoloxydation am Silber.

Die Methanoldampfxydation an einem Gramm Silberpulver beginnt unter den gegebenen Versuchsbedingungen ($p_M = 38$ Torr, $p_{O_2} = 680$ Torr) etwa bei 130°C . Bei einem Sauerstoffpartialdruck, der ausreicht, das gesamte Methanol zu oxydieren, entsteht bei der Reaktion nur CO_2 und H_2O . Die Variation des O_2 -Partialdruckes ergab eine O_2 -Abhängigkeit in der Geschwindigkeitsgleichung entsprechend einer Langmuirisotherme: Für kleine O_2 -Drucke also eine 1. Ordnung und für hohe (700 Torr) eine 0. Ordnung nach dem Sauerstoff. Nach Methanol wurde die 1. Ordnung gefunden. Während sich bei niederen O_2 -Partialdrucke, also 1. Ordnung nach O_2 , eine Aktivierungsenergie von ca. 17 kcal/Mol ergab, betrug sie für hohe Drucke (0. Ordnung) 37 kcal/Mol. Für die Adsorptionswärme des Sauerstoffs ergibt sich daraus 20 kcal/Mol:

$$q_s = q - \lambda_{\text{O}_2}$$

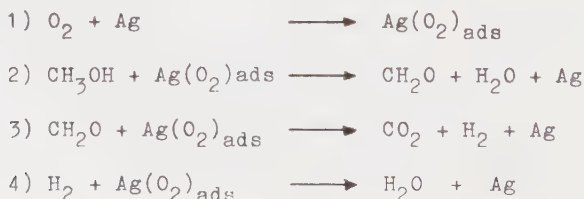
q_s = scheinbare Aktivierungsenergie,

q = wahre Aktivierungsenergie

λ_{O_2} = Adsorptionswärme von O_2

VLODAVETS und Mitarbeiter⁵⁶⁾ haben ebenfalls die Methanoloxydation an 2-mm Silberkörnern untersucht. Bei einem Anfangsmolverhältnis Methanol zu Sauerstoff von 2 fanden sie 1. Ordnung nach O_2 und eine Aktivierungsenergie von 16 kcal/Mol in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen bei niederen O_2 -Drucke.

Sie schlagen folgendes Reaktionsschema vor:



F. Zusammenfassung.

Mit einer offenen Strömungsapparatur und einem daran angeschlossenen Gaschromatographen wurde die Methanoldampfoxydation im Sauerstoffstrom und der Methanoldampfzerfall im Heliumstrom an Zinkoxidpulver, Silberpulver und einer Pulvermischung aus Zinkoxid und Silber untersucht.

1. Zerfall

Am Silber findet in dem untersuchten Temperaturintervall ($< 370^{\circ}\text{C}$) keine Reaktion statt. Am Mischkatalysator konnte gegenüber dem reinen ZnO eine Erleichterung der Reaktion durch eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie (von 41 auf 32 kcal/Mol) festgestellt werden. Dieses Ergebnis wurde mit der Randschichttheorie und der Bindungstheorie diskutiert.

Allerdings konnte nicht entschieden werden, ob sich unter den Versuchsbedingungen (He -Atmosphäre und reduzierende Wirkung des Methanols) am ZnO-Ag -Kontakt in der Randschicht des Zinkoxids eine Elektronenverarmungs- oder-Anreicherungszone ausbildet, da in beiden Fällen eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie des Zerfalls erwartet werden mußte.

2. Oxydation.

Der Mischkatalysator wirkt beschleunigend auf die Methanoldoxydation: die Reaktion beginnt am Mischkatalysator bei 70°C , gegenüber 130°C am Silber und 250°C am Zinkoxid; die Aktivierungsenergie wird von 47 kcal/Mol am Zinkoxid und $37,5 \text{ kcal/Mol}$ am Silber auf $24,5 \text{ kcal/Mol}$ am Mischkatalysator gesenkt.

Die Diskussion dieser Ergebnisse mit der Randschichttheorie und der Bindungstheorie ergab folgenden Deutungsversuch:

In Sauerstoffatmosphäre bildet sich im ZnO durch den Ag-ZnO -Kontakt eine Elektronen-Anreicherungs-randschicht aus, im Ag entsprechend eine Verarmungszone. Ein Vergleich der Größenordnung der Ausdehnung der beiden Randschichten zeigte, daß bei den verwendeten Korngrößen von ca. 30μ

die Auswirkung der Randschicht in den Silberkörnern vernachlässigt werden kann. Auf diese Tatsache weist auch die Überlegung hin, daß die als Akzeptorreaktion identifizierte Methanoloxydation an der Verarmungsrandschicht des Silbers erschwert werden müßte, im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen.

Die beobachtete Reaktionsbeschleunigung am Mischkatalysator und die vollständige Oxydation des Methanols zu H_2O und CO_2 konnte deshalb dem geringeren Abstand zwischen dem Fermi-niveau und der Unterkante des Leitbandes in der Randschicht der Zinkoxidkörner zugeschrieben und damit befriedigend erklärt werden.

Die beobachtete Produkthemmung am Mischkatalysator wurde mit der Wasseradsorption am Zinkoxid begründet.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S :

=====

- 1) G.-M. Schwab, K. Koller : J.Am.Chem.Soc. 90 (1968) 3078
- 2) L.S.Ettre und N.Brenner : J.Chromatography 3 (1960) 524
- 3) R.Menold : Chem.Ing.Techn. 32 (1960) 801
- 4) G.-M.Schwab u. H.Knözinger : Z.Phys.Chem. NF 37 3/4 (1963) 230
- 5) G.-M.Schwab, F.Steinbach, H.Noller, und M.Venugopalan :
Z.Naturforschung 19a, 1 (1964) 45
und Z.Naturforschung 19a, 4 (1964) 445
- 6) zu 5) F.Steinbach : Dissertation Uni München 1963
- 7) P.B.Weiß und C.D.Prater : Interpretation of Measurements
in Experimental Catalysis
in Advances in Catalysis VI, 143
New York 1954
- 8) W.Schottky : Z.Physik 113 (1939) 367
" " 118 (1942) 539
- 9) W.Schottky u. E.Spenke: Wiss.Veröff.Siemens-Werke 18(1939)225
- 10) E.Spenke : Elektronische Halbleiter, Springer Verlag
Berlin, Heidelberg, New York 2.Aufl. 1965
- 11) F.Steinbach : Habilitation Uni München 1968
Publikationen dazu siehe unter 28) 31) 55) 57
- 12) A.F.Joffe : Physics of Semiconductors p.229
Infosearch, London 1960
- 13) O.Klein,E.Lange : Z.Elektrochem. angew.phys.Chem.
44 (1938) 542
- 14) F.Wilessow und A.Terenin : Naturwissenschaften 46 (1959) 167
- 15) D.J.M.Bevan and J.S.Anderson:
Disc.Faraday Soc. 8 (1950) 238
- 16) R.Suhrmann, G.Kröger und G.Wedler :
Z.phys.Chem. NF 30 (1961) 1
- 17) R.Suhrmann u. G.Wedler : Z. angew. Phys. 14 (1962) 70
- 18) P.A.Anderson : Phys.Rev 115 (1959) 553
- 19) Handbook of Chemistry and Physics 2655 (1962)
- 20) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen Bd. II
Teil 6, 913, Springer Berlin,Göttingen,Heidelb. 1959
- 21) R.Hirschberg u. E.Lange : Naturwiss. 39 (1952) 131
- 22) A.F.Joffe : Physics of Semiconductors p.229 siehe 12)

- 23) V.J.Gorgoraki, L.A.Kasatkina, V.J.Levin :
Kinetika i Katalis 4 (1963) 422
- 24) G.K.Boreskov : Adv.Catalysis 15 (1964) 317
- 25) R.F.Baddour, C.W.Selvidge : Progr.Solid State Chemistry
(H.Reiss, ed.) III 76, Pergamon Oxford 1967
- 26) A.Kritikos : Helv.Phys.Acta 41 (1968) 1166
- 27) R.J.Kokes : J.phys.Chem. 66 (1962) 99
- 28) F.Steinbach : Z.phys.Chem. NF 60 (1968) 126
- 29) A.F. Joffe : Physics of Semiconductors p. 83
- 30) A.R.Plummer : The Electrochem. of Semicond.
(P.J.Holmes ed.) Acad.Press London 1962
- 31) F.Steinbach : Z.phys.Chem. NF 58 (1968) 290
- 32) L.Pauling : Die Natur der chem.Bindung 98
Weinheim 1962
- 33) L.Pauling : J.Am.Soc. 49 (1927) 765
- 34) L.Pauling : Natur d. chem. Bdg. 329 u.330
u. J.Am.Soc 53 (1931) 3225
- 35) G.Heiland : Z.Physik 142 (1955) 415
- 36) D.A.Melnick : J.Chem.Phys. 26 (1957) 1136
- 37) H.Noller u. K.Ostermeier : Z.Elektrochem. 60 (1956) 921
" " " 63 (1959) 191
- 38) A.Eucken : Naturwiss. 36 (1949) 48
- 39) A.Eucken : Z.phys.Chem. 196 (1950) 40
- 40) E.Wicke : Z.Elektrochem. 53 (1949) 279
- 41) H.Pines, C.N.Pillai : J.Am.chem.Soc. 83 (1961) 3270
- 42) P.Andreu, E.Bussmann, H.Noller u. S.K.Sim :
Z.Elektrochem. 66 (1962) 739
- 43) G.Pfahler : Dissertation Uni München 1968
- 44) H.Knözinger, E.Ress und H.Bühl : Naturwiss. 19 (1967) 516
- 45) R.P.Eischens, W.A.Pliskin and M.J.D.Low :
J.Catalysis 1 (1962) 180
- 46) R.Menold : Chem.Ing.Tech. 32 (1960) 801
- 47) L.Pauling : Natur der chem Bindg. 185 u. 249
- 48) H.D.Müller : Diplomarbeit Uni München 1969 (in Vorber.)
- 49) H.Knözinger und E.Ress : Z.Phys.Chem NF 59 (1968) 49
- 50) E.Mollwo : Forschung und Fortschritte 26. Suppl. 3 (1950) 13
- 51) G.-M.Schwab u. I.Block : Z.phys.Chem. NF 1 (1954) 42
- 52) G.-M.Schwab, Mutzbauer : Z.phys.Chem. 32 (1962) 367
- 53) G.-M.Schwab, R.Siebert : Z.phys.Chem. 50 (1966) 191

- 54) G.-M.Schwab, Derleth : Z.phys.Chem NF 53 (1967) 1
- 55) F.Steinbach : Z.phys.Chem. NF 61 (1968) 235
- 56) I.N.Vlodavets and S.Y.Pshezhetskii :
Zhur.Fiz.Khim. 25 (1951) 612 C.A.
45 (1951) 10013
- 57) F.Steinbach : Nature, Vol. 221, No. 5181, pp. 657-658
February 15, 1969
- 58) H.U.Chun , D.Hendel : Z.Nat.Forsch. 22a (1967) 1401

Lebenslauf

Am 1.9.1938 wurde ich als Sohn des Elektromeisters Hans Seemüller und seiner Ehefrau Maria, geb. Hupfauf in München geboren.

Von 1945 bis 1949 besuchte ich die damalige Versailler-Volksschule in München und von 1949 bis 1958 die Luitpoldoberrealschule in München, die ich mit der Reifeprüfung abschloß.

Dann wurde ich zum einjährigen Wehrdienst bei der Luftwaffe nach Husum eingezogen. Im Wintersemester 1959/60 begann ich an der Universität in München mit dem Studium der Physik und schloß dieses mit dem Diplom 1966 ab.

Seit Mai 1967 war ich mit der Durchführung dieser Arbeit beschäftigt.

